

# Kinetik und Stofftransport der anodischen Zinkauflösung in der alkalischen Zink-Luft Batterie

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Laurens Julian Reining  
aus Kelkheim

genehmigt von der  
Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 02.10.2020

Dekan der Fakultät:	Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr.-Ing Hubert Schwarze
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz





# Inhalt

1. Einleitung .....	1
2. Zink-Luft Batterie.....	5
2.1. Elektrodenreaktion und Halbzellenpotential .....	6
2.1.1. Passivierung .....	7
2.2. Technische Umsetzung und Aufbau .....	9
3. Grundlagen der Elektrochemie .....	15
3.1. Elektrochemische Thermodynamik .....	15
3.1.1. Faraday'sches Gesetz .....	16
3.1.2. Elektrolytische Doppelschicht .....	16
3.1.3. Galvanipotential .....	17
3.1.4. Standardpotential .....	19
3.1.5. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Standardpotentials.....	20
3.1.6. Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials .....	21
3.2. Elektrochemische Kinetik und Stofftransport .....	21
3.2.1. Austauschstromdichte .....	22
3.2.2. Überspannung .....	22
3.2.3. Aktivierungsenergie in der Elektrochemie .....	26
3.2.4. Butler-Volmer-Gleichung und Durchtrittsfaktor.....	28
3.2.5. Butler-Volmer-Gleichung bei zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen.....	30
3.2.6. Strom-Spannungs-Kennlinie.....	31
3.2.7. Tafelgleichung.....	32
3.2.8. Überlagerung von Kinetik und Stofftransport.....	34
3.2.9. Diffusion des Elektrolyten und Aufbau der Grenzschicht.....	35
3.2.10. Reynolds-Zahl und Einlauflänge .....	38
3.2.11. Ermittlung der Grenzschichtdicke für empirisch bestimmte Fälle .....	40

4. Messmethoden.....	45
4.1. Linear Sweep Voltammetry (LSV).....	45
4.2. Potentiostatische Messungen.....	46
4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	46
5. Kinetik der Zinkauflösung.....	51
5.1. Literaturdaten.....	53
5.2. Modell zur aktiven Zinkauflösung .....	59
5.2.1. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der LSV .....	61
5.2.2. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der EIS .....	63
5.3. Aufbau der Messzelle und Versuchsplanung .....	66
5.4. Nachweis der ungehemmten Durchtrittsreaktion.....	68
5.5. Kinetikmessung durch LSV.....	70
5.6. Kinetikmessung durch EIS.....	77
5.7. Vergleich der beiden Messmethoden .....	81
5.7.1. Gesamtaustauschstromdichte.....	82
5.8. Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	85
6. Kopplung von Kinetik und Stofftransport.....	89
6.1. Grenzstromdichten in durchströmten Systemen.....	89
6.1.1. Aufbau der Messzelle .....	90
6.1.2. Bestimmung der Viskosität und der Dichte der KOH.....	93
6.1.3. Messergebnisse aus der durchströmten Zelle zur Bestimmung von Grenzströmen.....	94
6.2. Ansatz zur Kopplung von Kinetik und Stofftransport .....	99
6.2.1. Oberflächenkonzentration und Grenzschichtdicken .....	101
6.2.2. Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten.....	102
6.2.3. Berechnung der theoretisch maximalen Grenzstromdichten .....	104
6.3. Modellvalidierung und Ergebnisdiskussion .....	105

6.3.1.	Anpassung der Oberflächenbedeckung.....	105
6.3.2.	Optimum bezüglich KOH-Konzentration und Durchströmungsgeschwindigkeit.....	111
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	115
8.	Symbolverzeichnis.....	119
9.	Literaturverzeichnis.....	123
10.	Anhang.....	131
10.1.	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten .....	131
10.1.1.	Grenzstromdichten aus RDE-Messungen.....	131
10.1.2.	Berechnung der Diffusionskoeffizienten .....	133
10.2.	Arrhenius-Plots .....	135
10.3.	Nyquist-Diagramme.....	136
10.4.	Modellanpassung an die Durchflussmessungen .....	144
10.5.	GRG Non-linear solver.....	150





# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verteilung der Zinkspezies im pH-Bereich zwischen 0 und 14 nach MacDonald et al. [20]. .....	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zinkpassivierung a) aktive Zinkauflösung; b) Beginn der Polymerisation von Zinkaten und Beginn der Bildung der Typ I Schicht; c) Bildung der Typ I Passivschicht, welche die Diffusion der Zinkate in der Nähe der Oberfläche erschwert; d) Bildung der Typ II Passivschicht, welche die Diffusion der Ionen verhindert; nach [30]. .....	8
Abbildung 3: Drei-Elektroden Anordnung der Zink-Luft Batterie mit der Zinkelektrode und den beiden Gegenelektroden für die Sauerstoffreduktion (SVK) und Sauerstoffentwicklung (SEE). .....	10
Abbildung 4: Konzept einer Zink-Slurry-Luft Batterie nach Harting et al. [38]. .....	12
Abbildung 5: Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht sowie der Verlauf des Potentials innerhalb der Schicht. ....	17
Abbildung 6: Energiediagramm für eine konsekutive Reaktion mit a) langsamem Elektronenübergang im ersten Schritt und b) langsamem Elektronenübergang im zweiten Schritt nach Protsenko et al. [42]. .....	28
Abbildung 7: Beispielhafte Stromdichte-Potentialkurve mit den drei Bereichen, in welchen jeweils ein Verlustterm dominant hervortritt. ....	32
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Tafelgeraden für den anodischen und den kathodischen Ast mit einem Wert für $\alpha$ von 0,5. ....	34
Abbildung 9: Schematische Kennlinie nach der Butler-Volmer-Gleichung mit und ohne Transporthemmung. ....	35
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der Ionen im Elektrolyten in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand $x$ einer planaren Elektrode mit der Definition der Diffusionsschicht. ....	36
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Einlaufänge bis zum voll ausgeprägten Strömungsprofil einer laminaren Strömung nach du Plessis et al. [55]. ....	40
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grenzschicht sowie der Diffusionsgrenzschicht nach [56]. ....	41
Abbildung 13: Schematischer Potentialverlauf der verwendeten Messmethoden: a) lineare Polarisation; b) potentiostatische Messungen; c) Impedanzspektroskopie .....	49

Abbildung 14: Gemessene Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für das anodische Verhalten von Zink in einem Elektrolyten mit 30 Gew.%KOH und 1 Gew.% ZnO bei 20 °C und Vergleich mit verschiedenen Tafelgeraden .....	52
Abbildung 15: Schematische Darstellung der konsekutiven Elektronenübertragungsschritte mit den möglichen Intermediaten [60].....	54
Abbildung 16: Verschiedene Tafelgeraden aus der Literatur (vgl. Tabelle 3) als Vergleich mit gemessenen Werten in einer 30 Gew.%igen KOH mit 1 Gew.% ZnO bei 20 °C zur Veranschaulichung der Abweichung der Tafelsteigungen. ....	57
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Zinkauflösung in zwei Schritten über die adsorbierte Zn <sup>I</sup> -Spezies nach Orazem et al. [57 S. 171–176]......	60
Abbildung 18: Ersatzschaltbild für die Auflösung des Zinks mit einem Vorwiderstand, der Kapazität der Zelle sowie dem eigentlichen Reaktionsteil mit der Gesamtimpedanz Z.....	66
Abbildung 19: Aufbau der RDE für die Verwendung als rotierende Scheibenelektrode mit PTFE-Mantel, Stromabnehmer, Kontaktfeder und Zinkstift .....	67
Abbildung 20: Potential des Zinks gegen die RHE in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration bei 20 °C im Vergleich mit den theoretischen Werten nach der Nernst-Gleichung.....	69
Abbildung 21: links: OCV bei 20, 100 und 200 U/min. bei 20 °C in 20 Gew.%iger KOH, rechts: Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit. ....	70
Abbildung 22: Durch Parameteranpassung bestimmte Transferkoeffizienten und Oberflächenbedeckung als Funktion der Temperatur, der Fehlerbalken gibt die Minimal- und Maximalwerte über alle gemessenen Konzentrationen an.....	71
Abbildung 23: Exemplarischer Vergleich der simulierten mit den experimentellen Werten (KOH 30 Gew.%, ZnO 1 Gew.%, 20 °C).....	72
Abbildung 24: Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten der beiden Teilschritte der Zinkauflösung (30 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO) im Vergleich. ....	73
Abbildung 25: Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten bei verschiedenen Konzentrationen für KOH (a) mit 1 Gew.% ZnO sowie für 30 Gew.%ige KOH (b) mit verschiedenen ZnO-Zugaben von 1 Gew.% und 3 Gew.%.....	74
Abbildung 26: Nyquist-Diagramm (links) und Bodediagramm (rechts) für die aktive Zinkauflösung in 30 Gew.%iger KOH mit 1 Gew. % ZnO bei 20 °C.....	78

Abbildung 27: Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Temperatur ermittelt aus den Impedanzmessungen bei Variation der KOH bei konstanter ZnO-Konzentration von 1 Gew.%. .....	79
Abbildung 28: Vergleich der Messwerte der Austauschstromdichten der beiden Reaktionen aus LSV- und EIS-Messungen für die 30 Gew.%ige KOH mit 1 Gew.% ZnO in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	82
Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit der Gesamtaustauschstromdichte bei unterschiedlicher KOH-Konzentration und einer ZnO-Konzentration von 1 Gew.%.. .....	83
Abbildung 30: Arrhenius-Plot der Durchtrittsströmdichten für beide Teilreaktionen bei 30 Gew.% KOH mit 1 Gew.% ZnO.....	86
Abbildung 31: Ermittelte Aktivierungsenergien der beiden Teilreaktionen für alle untersuchten Elektrolyte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. ....	87
Abbildung 32: 3D-Darstellung der Messzelle zur Untersuchung der durchströmten System mit Einlass, Fluidstrecke zur Entwicklung der Strömung, Sitz der Elektrode und Auslass für den Elektrolyten. ....	91
Abbildung 33: Mikroskopische 3D-Aufnahme der aktiven Zinkoberfläche und des Übergangs zur desaktivierten Fläche nach einem (oben) und nach 10 Zyklen (unten). .....	92
Abbildung 34: Stromdichte-Überspannungs Kennlinien für unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei der 30 Gew.%igen KOH mit 1 Gew.% ZnO und 20 °C mit den jeweils maximal erreichten Stromdichten $j_{\max}$ .....	95
Abbildung 35: Abhängigkeit der Grenzstromdichten von der Reynolds-Zahl bei 20 Gew.%iger KOH mit 1 Gew.% ZnO und unterschiedlichen Temperaturen. ....	96
Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit der Grenzstromdichte für vergleichbare Reynolds-Zahlen bei unterschiedlichen Konzentrationen des Elektrolyten: a) $Re \sim 400$ b) $Re \sim 700$ c) $Re \sim 1000$ d) $Re \sim 1600$ e) $Re \sim 2000$ f) $Re > 2300$ .....	97
Abbildung 37: Abhängigkeit der Grenzstromdichten von der Durchströmung bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen und Temperaturen a) 10 °C; b) 20 °C; c) 30 °C; d) 40 °C. ....	98
Abbildung 38: Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte bei 20 Gew.% KOH und 40 °C bei verschiedenen Reynolds-Zahlen. ....	101
Abbildung 39: Strömungsabhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten der OH <sup>-</sup> -Ionen bei 30 °C für die unterschiedlichen KOH-Konzentrationen im Vergleich.....	103

Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten für die drei verschiedenen KOH-Konzentrationen im Vergleich bei einer Vergleichbaren Reynolds-Zahl von ~2000.....	104
Abbildung 41: Theoretische maximale Grenzstromdichten bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit von der Diffusionsgrenzschicht. ....	105
Abbildung 42: Schematische Erweiterung der Zinkkinetik bei Erhöhung der Gesamtstromdichte durch Zunahme der Oberflächenbedeckung. ....	106
Abbildung 43: Oberflächenbedeckung aus der Anpassung an die Messwerte 30 Gew.%ige KOH und Korrelation mit der ermittelten Ausgleichgeraden mit der Gleichgewichtsoberflächenbedeckung im Bereich der geringen Überspannungen. ....	108
Abbildung 44: Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte für die 30 Gew.%ige KOH bei 30 °C mit konstanter Oberflächenbedeckung (links) und bei linearer Zunahme der Oberflächenbedeckung (rechts) bei einer turbulenten Strömung. ....	109
Abbildung 45: Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte für die 30 Gew.%igen KOH bei 20 °C bei geringen laminaren Strömungen. ....	110
Abbildung 46: Vergleich der Genauigkeit der Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte der 30 Gew.%igen KOH bei 5 °C (links) und 40 °C (rechts).....	111
Abbildung 47: Stromdichte-Spannungs Kennlinien der 30 Gew.%igen KOH bei 20 °C und unterschiedlichen Strömungsverhältnissen gemessen an einer RDE.....	132
Abbildung 48: Berechnete Diffusionskoeffizienten der OH-Ionen der KOH in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlich konzentrierten Elektrolyten. ....	134
Abbildung 49: Arrhenius-Plots der untersuchten Systeme.....	135
Abbildung 50: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 20 Gew. %igen KOH bei gesättigter ZnO-Konzentration mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	136
Abbildung 51: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 20 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C. ....	137

Abbildung 52: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH ohne ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	138
Abbildung 53: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH ohne ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	139
Abbildung 54: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH mit 3 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	140
Abbildung 55: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	141
Abbildung 56: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	142
Abbildung 57: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40°C, f) 50°C.....	143
Abbildung 58: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 20 Gew.%igen KOH bei zunehmender Reynolds-Zahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.....	145
Abbildung 59: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 30 Gew.%igen KOH bei zunehmender Reynolds-Zahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.....	147
Abbildung 60: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 40 Gew.%igen KOH bei zunehmender Reynolds-Zahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.....	149



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Leistungsdatenvergleich verschiedener großtechnischer Energiespeicher. .	5
Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten der Hydroxidionen in einer 30 Gew.%igen KOH-Lösung bei Raumtemperatur.....	37
Tabelle 3: kinetischen Parameter aus bekannten Literaturstellen nach Erscheinungsjahr geordnet. ....	58
Tabelle 4: Versuchsparameter bei den Kinetikmessungen.....	68
Tabelle 5: Mittelwerte der temperaturunabhängigen Parameter.....	72
Tabelle 6: Austauschstromdichten der LSV-Messungen für den gesamten Parameterbereich.....	76
Tabelle 7: Austauschstromdichten der EIS-Messungen für den gesamten Parameterbereich.....	80
Tabelle 8: Gesamtaustauschstromdichten für den gesamten Parameterbereich. ....	84
Tabelle 9: Berechnete Reynolds-Zahlen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Elektrolyten. ....	93
Tabelle 10: Messergebnisse zur Dichte und Viskosität der KOH bei verschiedenen Konzentrationen. ....	94
Tabelle 11: Grenzstromdichten aus RDE-Messungen bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten.....	132
Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen der KOH bei unterschiedlichen Temperaturen. ....	134





# 1. Einleitung

Die in Deutschland angestrebte Energiewende soll auf Dauer die erneuerbaren Energien fördern, damit diese den Hauptanteil der verfügbaren Energie liefern. Ziel ist es, Nuklear- sowie Kohlestrom dabei weitestgehend zu ersetzen. Bis zum Jahr 2050 soll die Stromerzeugung der erneuerbaren Energieträger von aktuell 28 % auf 80 % wachsen [1]. Die damit einhergehende Veränderung der Energieversorgung fordert unter anderem die Nutzung und Etablierung von umweltfreundlichen und leistungsfähigen dezentralen Energiespeichern [2]. Für diese Anwendung ist die Speicherung in Form von chemischer Energie in Batterien, welche je nach Bedarf sehr schnell Strom speichern und an das Netz zurückgeben können, eine sinnvolle Maßnahme. Ein kostengünstiger Betrieb sowie ein hoher Wirkungsgrad sind die Voraussetzung, um einen (chemischen) Energiespeicher wirtschaftlich betreiben zu können. Ein mögliches Konzept zur dezentralen Energiespeicherung ist die Zink-Luft Batterie (ZLB).

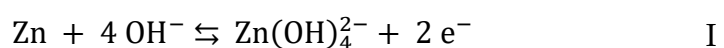
Zink-Luft Batterien werden aktuell als primäre Batterien eingesetzt, in denen niedrige Stromdichten bei langer Entladezeit benötigt werden. Sekundäre Zink-Luft Batterien mit technisch relevanter Zyklenzahl und Leistungsdichte sind bisher nicht bekannt. Geschuldet ist dies vor allem den bisher nicht gelösten Schwierigkeiten, wie dem Dendritenwachstum während des Aufladeprozesses und der Passivierung während der Entladung. Als Dendritenwachstum wird das Wachsen feiner Nadeln (Dendriten) horizontal zur Elektrode bezeichnet, welches aufgrund von ungünstigen Konzentrationsgradienten der Zinkate erfolgt [3]. Dies kann zu einem Kurzschluss innerhalb der Batterie und damit zu einem Defekt führen. Unter Passivierung wird die Ablagerung des Zinkoxids oder der Zinkat-Ionen als Produkt der elektrochemischen Reaktion der Entladung auf der Oberfläche der Elektrode bezeichnet [4]. Werden die Zinkate nicht ausreichend schnell abtransportiert, fallen diese aufgrund der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze aus und bilden eine isolierende Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche, welche sich nicht wieder auflösen lässt.

Trotz der genannten Nachteile ist die Entwicklung der sekundären Zink-Luft Batterie ein erfolgsversprechendes und lohnendes Forschungsziel [5, 6]. Die eingesetzten Materialien sind gut verfügbar und umweltschonend [7], können zu nahezu 100 % recycelt werden [8] und zeichnen sich durch ihr geringes Gefahrenpotential aus [9, 10].

Zudem ist die mögliche Energiedichte der ZLB mit ca. 350 Wh/kg besonders hoch im Vergleich zu bestehenden Systemen wie Lithium-Ionen oder Redox-Flow Batterien [11]. Hinzu kommt, dass durch die Sauerstoffverzehrelektrode als Gegenelektrode kein zusätzliches Medium aktiv gespeichert werden muss, da der Sauerstoff als Reaktionspartner direkt der Umgebungsluft entnommen werden kann.

Ein mögliches Konzept für die Zink-Luft Batterie stellt die durchströmte Zelle dar, in welcher der Elektrolyt über eine ebene Zinkplatte oder durch eine 3-D Struktur gefördert wird. Hierbei ist das Zink auf einem Trägermaterial aufgebracht, welches elektrochemisch stabil ist. Die Durchströmung hat maßgeblich zwei Effekte: Zum einen soll durch die Bildung einer Grenzschicht der Stofftransport verbessert werden, um somit gebildete Ionen, welche zur Passivierung führen, abzutransportieren oder ausgefälltes Zinkhydroxid durch Abrasion direkt abzutragen. Zum anderen können benötigte Zinkate während der Ladung zur Oberfläche diffundieren um so die Dendritenbildung vermeiden. Die Vorteile einer durchströmten Zelle müssen jedoch immer unter dem Aspekt betrachtet werden, dass der Elektrolyt gefördert werden muss, was einen Teil der gespeicherten Energie benötigt.

Ein Aspekt, der bisher nur unzureichend untersucht wurde, ist die Kinetik der Zinkauflösung, welche für die Auslegung von Batterien von grundlegender Bedeutung ist. Im Allgemeinen lässt sich die Reaktion der alkalischen Zinkauflösung über folgende Reaktion beschreiben:



Anhand der Analyse von Tafelsteigungen wurde von Bockris *et al.* [12] vorgeschlagen, diesen Mechanismus durch zwei hintereinander ablaufende Einzelreaktionen weiter zu entwickeln, in denen jeweils ein Elektronenübertragungsschritt stattfindet. Dies wurde von Cachet *et al.* durch impedanzspektroskopische Untersuchungen grundlegend bestätigt [13], jedoch ist der genaue Ablauf der Reaktion sowie der Einfluss der einzelnen Teilschritte auf die Reaktions- und die Durchtrittsüberspannung weiter unbekannt.

Um diesen Mechanismus weiter untersuchen zu können, muss eine geeignete Messzelle entwickelt werden, an welcher die Kinetik der aktiven Zinkauflösung genauer spezifiziert und gemessen werden kann. Dabei ist es notwendig, auch den Einfluss der Konzentration der Reaktionspartner sowie die Temperaturabhängigkeit

der Reaktion zu bestimmen, um so einen vollständigen Datensatz der Kinetik zu erhalten. Mit diesem können anschließend weitere Untersuchungen erfolgen, welche den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kenndaten der Batterie aufzeigen, um die Basis für eine Auslegung der Zink-Luft Batterie zu schaffen.

Weiterhin ist ein mathematisches Modell der Zinkseite unterstützend zu den Experimenten zu entwickeln. Das Modell sollte genutzt werden können, um gemessene Überspannungs-Stromdichtekurven auf Basis der ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse an der planaren Elektrode zu simulieren. Mit Hilfe des Modells kann so aufgezeigt werden, wo die Limitierung der Elektrode liegen, um Hinweise für einen optimalen Betriebspunkt für die Anwendung in stationären Batterien zu geben und infolgedessen eine Auslegung einer stationären Zink-Luft Batterie zu ermöglichen.

Für die Beschreibung der Kinetik wird die Verwendung der Butler-Volmer-Gleichung vorgeschlagen. Diese Gleichung ist jedoch nur für einzelnen Elektronenübertragungsschritt gültig [14 S. 129–131]. Da es sich aber, wie von den vorhergehenden Autoren bestätigt wurde, um zwei nicht identische Übertragungsschritte handelt, muss die Kinetik durch zwei gekoppelte Butler-Volmer-Gleichungen beschrieben werden, welche jeweils durch einen Elektronenübertragungsschritt charakterisiert sind. Das Modell ist mit den in Experimenten gewonnenen Daten zur Kinetik und Betriebsparametern zu validieren.



## 2. Zink-Luft Batterie

Im Folgenden Kapitel wird die Zink-Luft Batterie beschrieben sowie ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik gegeben. Neben den Reaktionsmechanismen an den Elektroden werden auch mögliche technische Umsetzungen von sekundären Zink-Luft Batterien vorgestellt und erläutert.

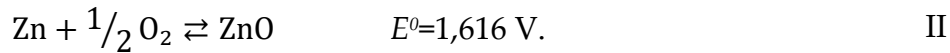
Derzeit existieren keine bewährten industriell angewendeten Energiespeicher im MW-Bereich [15]. Zink-Luft Batterien könnten hier potenziell eingesetzt werden, jedoch verhindert derzeit der technische Stand die großtechnische Umsetzung. Eine Realisierung von Zink-Luft Batterie als MW-Speicher ist daher in den nächsten Jahren nicht wahrscheinlich. Die primäre ZLB wird heute meist für einen Bereich mit geringem Leistungsbedarf, wie beispielsweise in Hörgeräten und Weidezäunen, gewählt [16]. Von großem Vorteil ist hier der sehr günstige Preis der eingesetzten Materialien. Zudem besitzt die Zink-Luft Batterie im Vergleich zu anderen Systemen den Vorteil einer hohen Energiedichte, welche mit 350 Wh/kg z. B. deutlich über denen von Lithium-Ionen-Batterien liegt [17], wie dies auch in Tabelle 1 für verschiedene Systeme dargestellt ist. Um die Zink-Luft Batterie als Energiespeicher der Zukunft attraktiv zu gestalten, müssen Batterien mit größerem Energieeintrag sowie einer akzeptablen Wiederaufladbarkeit über die Lebensdauer entwickelt werden.

*Tabelle 1: Leistungsdatenvergleich verschiedener großtechnischer Energiespeicher.*

Batterietyp	Wh/kg	Quelle
Zink-Luft Batterie	350	[11]
Lithium-Ionen Batterie	100-200	[17]
Redox-Flow Batterie	30	[18]
Blei-Säure-Akkumulator	30-50	[19 S. 507]

## 2.1. Elektrodenreaktion und Halbzellenpotential

Die Gesamtreaktion der alkalischen Zink-Luft Batterie lässt sich über folgende Gleichung beschreiben:



Wird der Batterie Strom entnommen, reagiert das Zink mit Sauerstoff zu Zinkoxid.

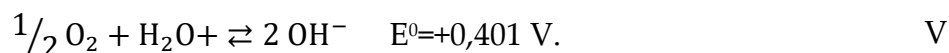
Diese Reaktion lässt sich in die beiden räumlich getrennten Halbzellenreaktionen aufteilen. Für die Zinkelektrode lässt sich die generelle Gleichung zur Beschreibung der Reaktion formulieren



An der Zinkseite reagiert das Zink mit den Hydroxidionen des alkalischen Elektrolyten zu einem Komplex, in welchem vier Hydroxidionen gebunden sind. Da die Struktur sowie die genaue Anzahl der Liganden unklar sind, werden diese Formen allgemein als Zinkate bezeichnet. Das Zinkat kann in einer Folgereaktion ohne elektrochemische Komponente in einer Gleichgewichtsreaktion weiter zu Zinkoxid reagieren:



Für die Sauerstoffseite ergibt sich als Halbzellenreaktion



Hier werden die aufgrund der Massenbilanz benötigten Hydroxidionen nachgebildet. Dabei werden Wasser und Sauerstoff verbraucht. Das Wasser wird, wie in Reaktion IV beschrieben, in einer Folgereaktion wieder freigesetzt.

MacDonald *et al.* [20] führten Versuche zur Bestimmung der Zinkate in Abhängigkeit vom pH-Wert durch und konnten so entschlüsseln, bei welchem pH-Wert eine Spezies vermehrt auftritt. Abbildung 1 zeigt die auftretenden Spezies im jeweiligen pH-Bereich. Für den hier betrachteten Fall der hoch konzentrierten KOH (20 - 40 Gew.%, pH 14+) ist die Spezies  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  prädominant.

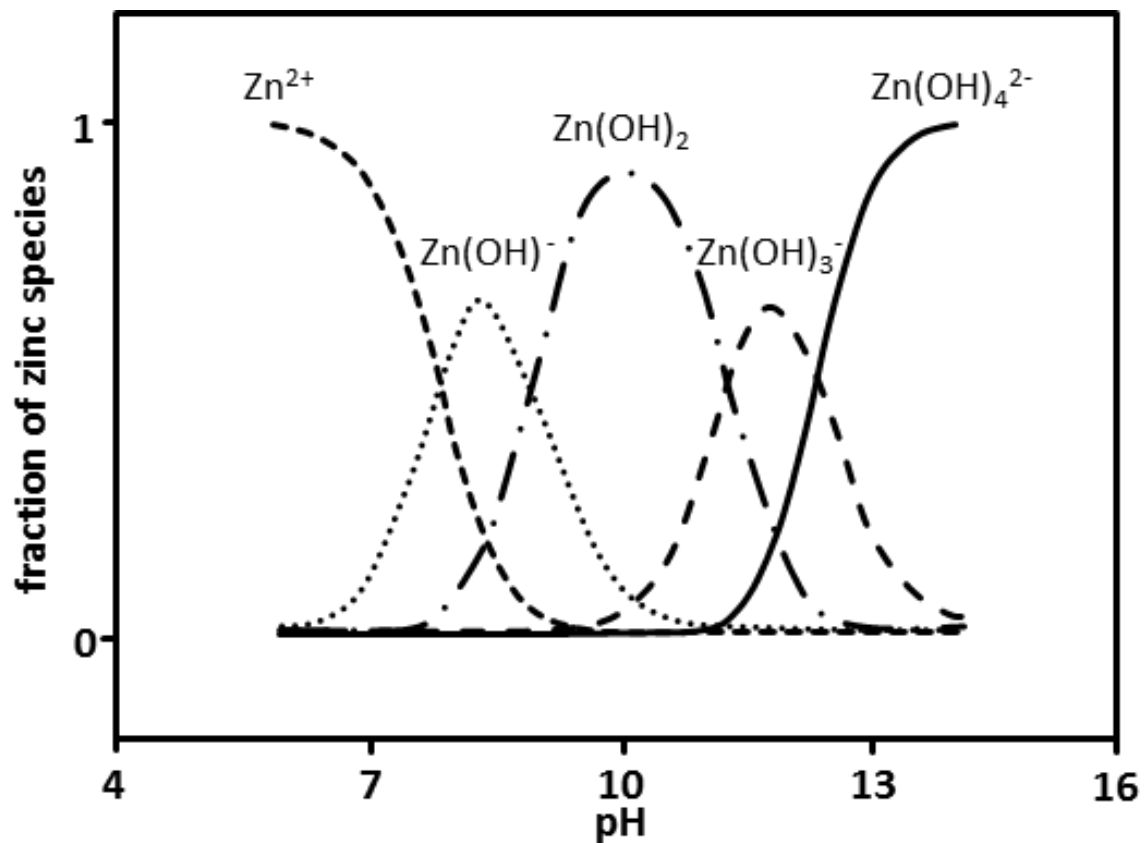


Abbildung 1: Verteilung der Zinkspezies im pH-Bereich zwischen 0 und 14 nach MacDonald *et al.* [20].

### 2.1.1. Passivierung

Unter Passivierung wird grundsätzlich die Inaktivierung der Oberfläche durch das Bilden einer nichtleitenden oder nur schlecht leitenden Schicht verstanden [19 S.236]. Dies führt dazu, dass Nebenreaktionen wie die Sauerstoffentwicklung verstärkt auftreten oder eine weitere Entladung nicht mehr möglich ist. Dieses Phänomen tritt bei Zink-Luft Batterien auf und muss daher bei der Auslegung einer Batterie berücksichtigt werden.

Das Phänomen wurde in den vergangenen Dekaden untersucht, jedoch konnte hier kein Konsens über den genauen Ablauf und den Mechanismus gefunden werden [21–28]. Bockelmann *et al.* [4] fassten die bisher gemachten Ergebnisse aus Experimenten sowie den Modellansätzen zusammen. In nachfolgenden Arbeiten konnten Bockelmann *et al.* zeigen, wie es zu einer Passivierung der Zinkelektrode bei der anodischen Entladung kommen kann [29, 30]. Dafür kombinierten die Autoren optische Methoden mit Impedanzmessungen.

Zum einen konnten zwei verschiedene Typen der Zinkpassivierung ausgemacht werden (Typ I, Typ II). Schematisch sind diese in Abbildung 2 dargestellt. Der Typ I Film besteht dabei aus einer polymerisierten Schicht aus Zinkaten, welche sich nach einer bestimmten übertragenen Ladungsmenge bildet. Dieser noch poröse Film ermöglicht unter Einschränkungen den weiteren Betrieb der Elektrode. Im Anschluss an die Bildung des Typ I Films bildet sich der Typ II Film als Schicht unter dem ersten durch die zunehmende Verarmung an Ionen. Dieser Schichttyp II ist nicht durchlässig für Ionen, sodass es letztendlich zu einem Zusammenbruch der Zellspannung kommt.

Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Zinkpassivierung bestimmten Kriterien unterliegt. So wurde bestätigt, dass der Typ I Film durch eine kritische Zinkatkonzentration an der Oberfläche hervorgerufen wird. Zudem tritt die Filmbildung unabhängig von der Stromstärke erst bei einem Ladungsaustausch von 45 °C auf, was im Schluss dazu führt, dass die Ionen nicht in den Kern der Strömung abtransportiert werden, sondern an der Oberfläche der Elektrode polymerisieren.

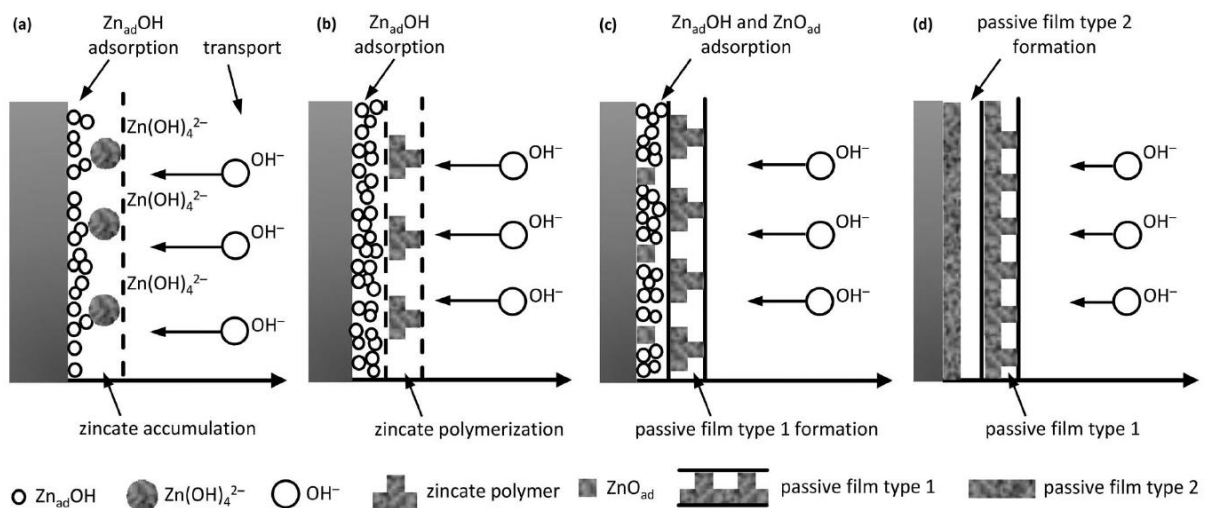


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zinkpassivierung a) aktive Zinkauflösung; b) Beginn der Polymerisation von Zinkaten und Beginn der Bildung der Typ I Schicht; c) Bildung der Typ I Passivschicht, welche die Diffusion der Zinkate in der Nähe der Oberfläche erschwert; d) Bildung der Typ II Passivschicht, welche die Diffusion der Ionen verhindert; nach [30].



## 2.2. Technische Umsetzung und Aufbau

Bisher gibt es drei Überlegungen, eine sekundäre ZLB zu entwickeln [11]:

- Zwei-Elektrodenanordnung
- Drei-Elektrodenanordnung
- Zink-Slurry Batterie

Eine erfolgreiche großtechnische Umsetzung ist bisher mit keinem System gelungen, jedoch erscheinen diese Konzepte als erfolgversprechend. Bockelmann *et al.* [31] war es beispielsweise möglich, eine Zink-Luft Batterie zu entwickeln, welche sich durch eine hohe Zyklenzahl von über 600 Zyklen auszeichnet.

Als Elektrolyt werden in der alkalischen Zink-Luft Batterie Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH) eingesetzt, wobei der meisteingesetzte Elektrolyt aufgrund der besseren Leitfähigkeit bei vergleichbarer Viskosität KOH ist [32].

Für die Zwei-Elektrodenanordnung wird eine bifunktionelle Elektrode auf der Sauerstoffseite benötigt. Diese muss für beide Reaktionen, also für Entladung und Aufladung der Batterie, einen möglichst hohen Umsatz bei geringer Überspannung erzielen und ist aktuell ein Ziel der Forschung [33, 34].

Abbildung 3 zeigt die in der Batterie übliche Drei-Elektrodenanordnung mit Zinkelektrode und den jeweils für eine Reaktion zuständigen Gegenelektroden, welche durch den Elektrolytraum voneinander getrennt sind. Dabei ist die Gegenelektrode für die Zinkauflösung die Sauerstoffverzehrkatode *SVK*, für die Zinkabscheidung wird die Sauerstoff entwickelnde Elektrode *SEE* eingesetzt.

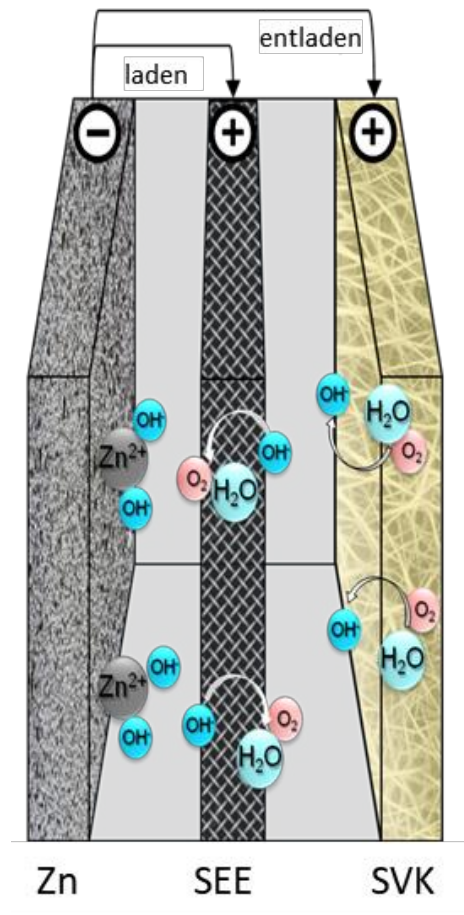


Abbildung 3: Drei-Elektroden Anordnung der Zink-Luft Batterie mit der Zinkelektrode und den beiden Gegenelektroden für die Sauerstoffreduktion (SVK) und Sauerstoffentwicklung (SEE).

Bei der Drei-Elektrodenanordnung werden anstatt einer bifunktionellen Elektrode auf der Sauerstoffseite zwei Elektroden benutzt. Eine Elektrode ist die Sauerstoffverzehrkatode (SVK), welche Sauerstoff aus der Umgebung entnimmt und diesen nach Reaktion V wandelt. Auf der einen Seite dringt der Elektrolyt bis zu einer gewissen Tiefe in die poröse Struktur der Elektrode ein und benetzt die Oberfläche. Von der anderen Seite kann der Sauerstoff an die aktive Oberfläche gelangen. Hier muss er durch Diffusion durch die dünne Elektrolytschicht an die aktiven Zentren gelangen um dort zu Hydroxidionen zu reagieren. Pinnow *et al.* [35, 36] stellten für die Vorgänge innerhalb der Elektrode ein komplexes stationäres Modell auf, um die Überspannungen eines solchen Systems modellieren zu können. Das Modell wurde für den bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendeten Elektrolyten NaOH entwickelt und beschreibt eine solche poröse Elektrode mit einer Reaktionsschicht, Diffusionsschicht sowie den Grenzschichten für Gas- und Elektrolytraum.

Als Katalysator für die Reaktion kommen verschieden Metalle zum Einsatz, wobei sich Silber wegen des geringsten Preises gegenüber Metallen wie Platin, Iridium oder Palladium durchgesetzt hat. Die Sauerstoffreduktion findet ausschließlich an der Oberfläche des Silbers statt, den so genannten aktiven Zentren. An diesen aktiven Zentren müssen Wasser und Sauerstoff an der Dreiphasengrenze zusammentreffen, um reagieren zu können [19 S.532–536].

Der aktuelle Forschungsschwerpunkt für die Gasdiffusionselektrode liegt auf der Reduzierung der Menge des Katalysatormaterials bei gleichen Kenndaten, um die Kosten weiter verringern zu können.

Die zweite Elektrode im gezeigten Schaubild in Abbildung 3 ist die sauerstoffentwickelnde Elektrode. Diese wird für den Ladevorgang benötigt. Bei der Ladung wird der aus der Umgebung entnommene Sauerstoff wieder an diese zurückgegeben. Diese katalytische Reaktion kann über viele verschiedene Reaktionspfade ablaufen, welche sich je nach Katalysator unterscheiden [37].

Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass die jeweiligen Elektroden für ihren Einsatzzweck optimiert werden können, um so die Überspannungen an der jeweiligen Elektrode zu minimieren. Beispiele für ein solches System wären z. B. die Sauerstoffverzehrkatode der Firma Covestro als SVK sowie eine Iridiumelektrode als Sauerstoff entwickelnde Elektrode (SEE). Wichtig ist, dass die SVK hinter der SEE angeordnet ist, da diese einen direkten Zugang zu Sauerstoff aus der Umgebungsluft benötigt. Die Nachteile des Systems liegen darin, dass zum einen die zwei Elektroden durch ihre räumliche Trennung einen höheren Ohm'schen Verlust verursachen und zum anderen im Elektrolytraum eine Reduktion der OH-Ionen zu Sauerstoff stattfindet.

Beim Konzept der Zink-Slurry Batterie wird ein mit Zinkpartikeln beladener hoch viskoser Elektrolyt an einem Stromabnehmer vorbei geleitet, um den Elektronenübergang zu ermöglichen. In der Theorie lässt sich die Batterie über einen Regenerator aufladen, welcher sich innerhalb oder außerhalb der Anlage befindet [15, 38].

Der große Vorteil eines solches Systems ist in seiner Dimensionierung zu sehen, da Leistung und gespeicherte Energie voneinander entkoppelt sind. In den Vorrattanks des Zink-Slurry lassen sich beliebige Mengen speichern. Die Leistung der Batterie wird

über die Größe der Ableiterelektroden bestimmt. Das Konzept einer solchen Anlage ist in Abbildung 4 als Zwei-Elektrodenanordnung dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich der Speicher des Slurries, welcher über eine Pumpe durch die Zelle gefördert wird. In der Zelle findet dann die eigentliche Reaktion statt.

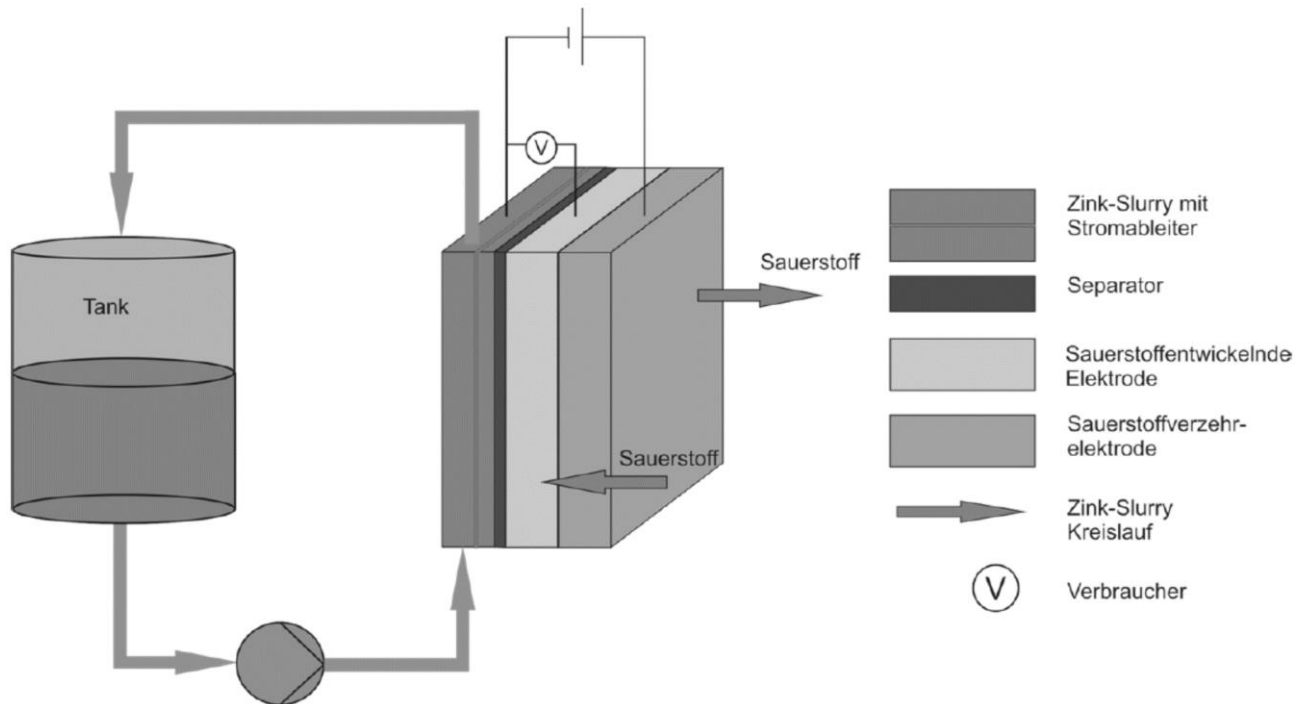


Abbildung 4: Konzept einer Zink-Slurry-Luft Batterie nach Harting et al. [38].

In der vorliegenden Arbeit wird eine feste, nicht poröse Elektrode genauer untersucht werden, da die Slurry-Zelle bisher nicht den geforderten Ansprüchen entspricht [11].

Das vorgestellte Konzept sieht vor, dass der Elektrolyt mit einer konstanten Strömung an der Elektrode vorbei gepumpt wird, um die positiven Aspekte der Slurry-Batterie mit denen einer festen Elektrode zu verbinden. Das Grundprinzip einer solchen Batterie ist die Durchströmung der Zelle, um den Elektrolyten innerhalb der Zelle auszutauschen. Es bildet sich eine Diffusionsschicht auf der Oberfläche der Elektrode. Dies hat zum einen den Vorteil, dass gebildete Ionen schneller abtransportiert werden, und benötigte Ionen auf kürzerem Weg zur Elektrode gelangen können. Zudem verhindert dies durch Abrasion aktiv eine Passivierung der Elektrode, da Anlagerungen herunter gewaschen werden können.

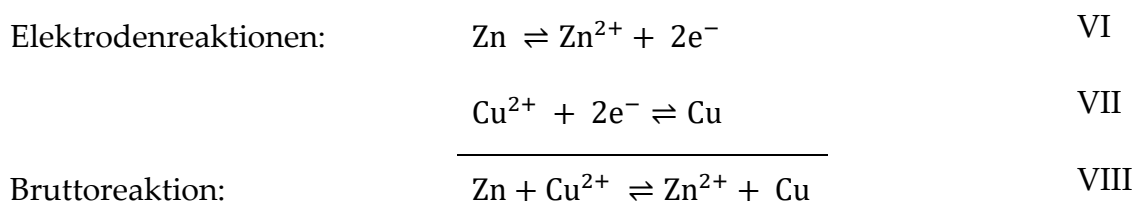




### 3. Grundlagen der Elektrochemie

Elektrochemische Prozesse finden in elektrochemischen Reaktoren oder Zellen statt. In ihnen kann chemische in elektrische Energie oder in der entgegengesetzten Richtung elektrische in chemische Energie umgewandelt und so gespeichert werden. Die Reaktoren oder Zellen bestehen aus zwei elektrisch leitenden Phasen, welche über eine ionisch leitende Phase verbunden sind. Die beiden elektrisch leitenden Phasen sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken, können die beiden Elektroden durch einen Separator getrennt werden, welcher eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit besitzen muss, um die Verluste gering zu halten.

In elektrochemischen Reaktoren laufen Reduktions- und Oxidationsreaktion räumlich getrennt voneinander an den jeweiligen Elektrodenoberflächen ab. Die Elektrode, an der die Oxidation abläuft, wird als Anode bezeichnet; die Elektrode, an der die Reduktion abläuft, wird Kathode genannt. Die jeweiligen Halbzellenreaktionen können als Zellreaktion zusammengefasst werden. Nachfolgendes einfaches Beispiel soll die Halb- und Vollzellenreaktion zeigen.



Durch Trennung der beiden Halbzellen ist das jeweilige Potential gegen eine Referenz messbar. So lassen sich die an den jeweiligen Elektroden ablaufenden Reaktionen mit ihren auftretenden Überspannungen getrennt voneinander untersuchen.

#### 3.1. Elektrochemische Thermodynamik

Die elektrochemische Thermodynamik befasst sich analog zur chemischen Thermodynamik mit der Ausbildung von Gleichgewichten. In der Elektrochemie ist für die Thermodynamik die Größe und die Lage der Gleichgewichtspotentialdifferenzen entscheidend [14 S. 1–2]. Dieses Kapitel soll einen Überblick über die in der Elektrochemie geltenden Gesetze geben, welche für das

Verständnis der Elektrodenprozesse der Zink-Luft Batterie erforderlich sind. Zudem werden Phänomene erklärt, die in späteren Kapiteln weiter behandelt werden.

### 3.1.1. Faraday'sches Gesetz

In der Elektrochemie muss zusätzlich zur Massen- und Energieerhaltung die Ladungserhaltung berücksichtigt werden. Diese besagt, dass an der Anode nur so viele Ionen an die reagierenden Spezies abgegeben werden können, wie an der Kathode aufgenommen werden. Über die Ladungszahl  $z$  wird so der Zusammenhang zwischen Ladung  $Q$  und Stoffmenge  $n$  hergestellt:

$$Q = n z F . \quad 3.1$$

Hierbei ist  $F$  die Faraday-Konstante, welche das Produkt aus Elementarladung  $e_0$  und Avogadro-Konstante  $N_A$  ist:

$$F = e_0 * N_A . \quad 3.2$$

Die geflossene Ladung pro Zeit entspricht einer Stromstärke  $I$ :

$$I = \frac{dQ}{dt} . \quad 3.3$$

Aus dem Zusammenhang der Formeln 3.1 und 3.3 wird ersichtlich, dass ein hoher Stromfluss einen hohen Stoffumsatz zur Folge hat.

Die Stromstärke kann nun weiter auf eine Oberfläche  $A$  bezogen werden, über welche der Strom erzeugt wird. Dies ergibt die so genannte Stromdichte  $j$ . Sie ist eine wichtige Kenngröße zur Auslegung von Batterien, da nur über ein flächenbezogenes Maß eine Dimensionalität bestimmt werden kann

$$j = \frac{I}{A} . \quad 3.4$$

### 3.1.2. Elektrolytische Doppelschicht

Die elektrolytische Doppelschicht ist die Phasengrenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt. Beim Kontakt der beiden Phasen kommt es zu einer Ladungsumverteilung durch Adsorption von geladenen Teilchen, durch Ladungstransfer an der Lösungsgrenze  $Me | El$  oder durch die Ausrichtung von Dipolen in der Nähe der Oberfläche [19 S. 73–75]. Weiterhin besagt die Elektroneutralität, dass der Ladungsüberschuss in der einen Phase gleich dem Ladungsunterschuss in der



gegengesetzten Phase sein muss. Ist eine Phase der flüssige Elektrolyt, muss zusätzlich der Aufbau der Doppelschicht beachtet werden. So bildet sich die innere Helmholtzschicht aus desolvatisierten Ionen mit starken chemischen Bindungskräften zur anderen Phase. In der äußeren Helmholtzschicht befinden sich solvatisierte Ionen in ungeordneter Anordnung in der Lösung. Diese äußere Schicht hat die Länge der Diffusionsgrenzschicht, wobei die ionische Stärke mit zunehmendem Abstand zur Elektrode konstant abnimmt. Abbildung 5 zeigt den Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht. Der schraffierte Bereich stellt das reine Metall dar, rechts davon befindet sich der Elektrolyt. Für die jeweiligen Phasen ist der Potentialverlauf, der sich aus der Verteilung der Ionen ergibt, dargestellt; innerhalb der Doppelschicht fällt das Potential auf das des Elektrolyten ab.

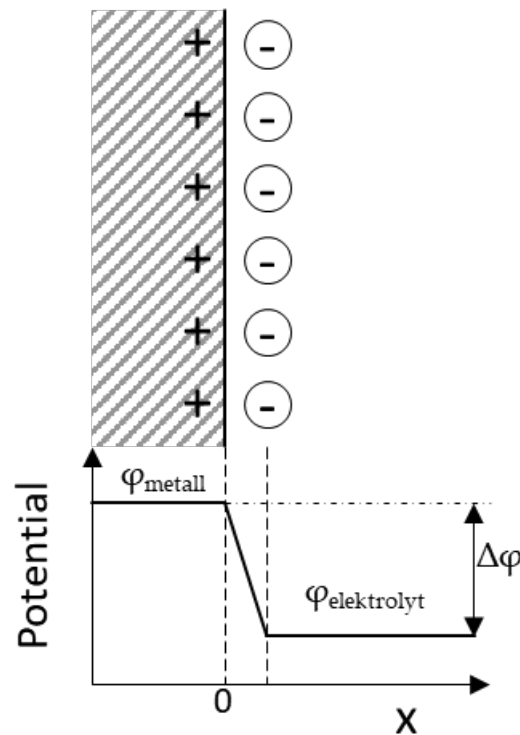


Abbildung 5: Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht sowie der Verlauf des Potentials innerhalb der Schicht.

### 3.1.3. Galvanipotential

Für die Mischung einer unendlich verdünnten Lösung mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  der Komponenten  $i$  ergibt sich die freie Enthalpie zu

$$G = \sum_i n_i \mu_i . \quad 3.5$$

Das chemische Potential einer Komponente kann über die Aktivität  $a$  sowie das chemische Standardpotential beschrieben werden

$$\mu_i = \mu_i^\phi + RT \ln \frac{a_i}{m^\phi} \quad 3.6$$

mit der Standardmolalität  $m^\phi$  sowie dem chemischen Standardpotential  $\mu_i^\phi$ .

Bei einer chemischen Reaktion ändert sich die freie Enthalpie  $G$  und es gilt

$$\Delta G = \Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i . \quad 3.7$$

mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  der Komponente  $i$ . Befindet sich die chemische Reaktion im Gleichgewicht, gilt jedoch, dass

$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad 3.8$$

Zudem gilt im Gleichgewicht für jede Spezies in jeder Phase des Systems

$$\mu_I = \mu_{II} . \quad 3.9$$

Eine Reaktion läuft so lange spontan ab, bis diese Bedingungen erfüllt sind.

Wird ein Metall in eine Lösung aus dessen Ionen getaucht, ist die Bedingung aus Gleichung 3.8 nicht mehr erfüllt und es läuft eine chemische Reaktion ab, bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Dies kann entweder durch Abscheiden von Metallionen auf der Elektrode oder aber durch Lösen von Metallionen in die Lösung erfolgen. Beim Lösen von Metallionen gehen diese in die flüssige Phase über. Beim Abscheiden der Metallionen werden dem Metall Elektronen entzogen, wodurch elektrische Ladung erzeugt oder verbraucht werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht und es entsteht ein elektrisches Potential. Wird ein Mol  $z$ -valenter Ionen von einer weit entfernten Position in eine Lösung mit dem Potential  $\phi$  gebracht, ist die ausgeübte Arbeit  $zF\phi$ . Diese muss dem chemischen Potential hinzugefügt oder abgezogen werden, was sich aus dem Vorzeichen der Ladung und des Potentials ergibt. Daraus ergibt sich im Gesamten das elektrochemische Potential:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\phi . \quad 3.10$$

Auch hier gilt für das elektrochemische Gleichgewicht nach Gleichung 3.9

$$\sum \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 . \quad 3.11$$

Das Galvanipotential sowie die Galvanispannung zwischen zwei Phasen verschiedener Zusammensetzung können nicht gemessen werden.

### 3.1.4. *Standardpotential*

Wird eine zweite Elektrode in den wässrigen Elektrolyten eingetaucht, so bildet sich auch an dieser die Galvanispannung aus. Zwischen diesen beiden Elektroden kann nun eine Spannung gemessen werden, sobald diese durch einen äußeren Stromkreis verbunden werden. Bestehen die Elektroden nicht aus identischen Materialien, ist diese Spannung ungleich null. Ist der Stromkreis geschlossen, fließt ein Strom und das System verrichtet elektrische Arbeit ( $W_{el}$ ). Durch den Stromfluss befindet sich das System nun nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit Hilfe eines Potentiostaten kann das Potential zwischen den Elektroden so eingestellt werden, dass kein Strom mehr fließt und das System sich wieder im Gleichgewicht befindet. Hierfür muss der Betrag der Spannung erhöht werden, wodurch sich die zu leistende Arbeit vergrößert. Im Gleichgewicht ist somit die Arbeit, die das System verrichten kann, maximal und entspricht der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$ .

Mit dem Faraday'schen Gesetz kann nun die thermodynamische Gleichgewichtsspannung

$$U^\circ = \frac{\Delta_R G}{z F} \quad 3.12$$

definiert werden. Diese entspricht der Summe der Galvanispannungen im Gleichgewicht bei einem Netto-Stromfluss von Null.

$$U^\circ = \Delta\varphi^I + \Delta\varphi^{II} . \quad 3.13$$

Dies entspricht direkt der gemessenen Potentialdifferenz. Um die Systeme zu normieren, kann eine Halbzellenreaktion als Standard definiert werden. So lassen sich alle anderen Reaktionen in Bezug zu dieser setzen und man erhält das Standardpotential der jeweiligen Reaktion der Halbzellenreaktion. Die zwei wichtigsten Bezugselektroden sind die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) sowie die Reversible-Wasserstoff-Elektrode (RHE). Definitionsgemäß sind die Potentiale dieser Systeme 0 V.

Die NHE besteht aus einem platinieren Platinblättchen, welches in eine 1-aktive (Aktivität = 1) Lösung aus Wasserstoff-Ionen getaucht ist, die mit Wasserstoff bei einem Standarddruck von  $P = 1$  bar gesättigt ist.

Diese Elektrode kann jedoch nicht direkt im Elektrolyten eingesetzt werden und muss deshalb räumlich getrennt und durch eine Salzbrücke verbunden werden. Eine Referenzelektrode, welche sich direkt im Elektrolyten einsetzen lässt, ist die RHE, die das Potential unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten bestimmen kann.

Die Umrechnung zwischen RHE und NHE erfolgt über die Nernst-Gleichung, auf welche in Kapitel 3.1.6 näher eingegangen wird. Für die NHE wird in diesem Fall das Potential zu 0 V gesetzt so, dass sich für die Umrechnung der Potentiale zwischen RHE und NHE folgende Gleichung unter Standardbedingungen ergibt:

$$E_{RHE} = 0V - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad 3.14$$

### 3.1.5. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Standardpotentials

Die Abhängigkeiten können aus der differentiellen Gleichung der freien Enthalpie gewonnen werden.

$$dG = -S dT + V dp \quad 3.15$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_R S \quad 3.16$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right)_T = -\Delta V_m \quad 3.17$$

Wird in diesen Gleichungen die freie Enthalpie durch Gleichung 3.12 ersetzt, ergibt sich

$$\left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = \frac{-\Delta_R S}{z F} \quad 3.18$$

$$\left( \frac{\partial E^\circ}{\partial P} \right)_T = \frac{\Delta V_m}{z F} \quad 3.19$$

Für die Temperaturabhängigkeit gilt folglich nach Integration

$$E^0 = E^\phi + \frac{\Delta_R S}{z F} (T - T^\phi) \quad 3.20$$

mit dem Standardpotential  $E^\phi$ .

Unter der Annahme, dass sich das Gas ideal verhält, ergibt sich die Druckabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials

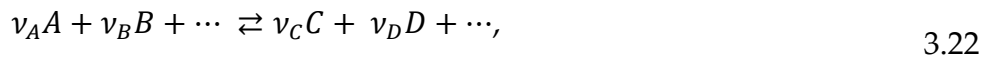
$$E^0 = E^\phi - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i^g \frac{p_i}{p^\phi} \quad 3.21$$

mit dem stöchiometrischen Koeffizienten für die gasförmige Phase  $\nu_i^g$ .

### 3.1.6. Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials

Neben der Druck- und Temperaturabhängigkeit ist eine weitere wichtige elektrochemische Beziehung die Abhängigkeit der Zellspannung von der Konzentration der an der Zellreaktion beteiligten Spezies.

Die Zellreaktion lässt sich über die Reaktionen an den jeweiligen Elektroden beschreiben:



Für die freie Enthalpie dieser Reaktion gilt:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left( \mu_i^\phi + RT \ln \frac{a_i}{m^\phi} \right). \quad 3.23$$

Die Gleichgewichtszellspannung hängt nach der allgemeinen Beziehung von der freien Reaktionsenthalpie ab. Diese ist jedoch abhängig vom chemischen Potential, welches wiederum von der Konzentration der beteiligten Spezies abhängig ist. Wird nun also Gleichung 3.23 in Gleichung 3.12 eingesetzt, ergibt sich hieraus die so genannte Nernst-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \quad 3.24$$

## 3.2. Elektrochemische Kinetik und Stofftransport

Die elektrochemische Kinetik beschreibt die Einzelvorgänge und Geschwindigkeiten elektrochemischer Reaktionen sowie den Einfluss von Stoff- und Wärmetransport, analog zur chemischen Reaktionskinetik [14 S. 1–2]. Die Parameter zur Bestimmung und Messung der elektrochemischen Kinetik werden im Folgenden erläutert.

### 3.2.1. Austauschstromdichte

Liegt ein Gleichgewichtspotential an der Elektrode vor, so fließt definitionsgemäß kein äußerer Strom. Im molekularen Bereich findet jedoch ein ständiger Austausch von Ladungsträgern statt [14 S. 90–95]. Dieser Austausch entspricht genau einer anodischen und einer kathodischen Teilstromdichte, welche sich gegenseitig aufheben. Diese wird allgemein als Austauschstromdichte bezeichnet.

Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die Reaktivität und somit auch für die Reversibilität einer Reaktion. In der Elektrochemie gelten die Elektroden als „Katalysatoren“ der Reaktion. Eine hohe Austauschstromdichte deutet also auf eine höhere Aktivität hin. Befindet sich ein System im Gleichgewicht, sind die beiden Ströme des oxidativen und des reduzierenden Prozesses gleich groß.

$$j_{ox} = -j_{red} \quad 3.25$$

Da der Nettostromfluss im Gleichgewicht null ist, kann dieser nur indirekt bestimmt werden.

$$j = j_{ox} + j_{red} = 0 \quad 3.26$$

Die Messmethoden zur Bestimmung der Austauschstromdichte werden in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt.

### 3.2.2. Überspannung

Ist an ein elektrochemisches System kein Verbraucher angeschlossen, ist das Potential der beiden Elektroden im Gleichgewicht. Die anliegende Spannung wird Leerlaufspannung (engl. OCV, Open Circuit Voltage) genannt. Wird an dieser Zelle nun eine Spannung angelegt, welche sich vom Standardpotential  $E^0$  unterscheidet, resultiert ein Nettostromfluss  $j$  durch die Zelle. Die Überspannung wird nun als diese Abweichung definiert:

$$\eta = E - E^0 . \quad 3.27$$

Eine Überspannung ist folglich ein Maß für die elektrische Energie, welche benötigt wird, um die auftretenden Widerstände zu überwinden [39].

Folgende Arten von Überspannungen können unterschieden und sollen daher im Folgenden genauer erläutert werden:

- Durchtrittsüberspannung
- Reaktionsüberspannung
- Diffusionsüberspannung
- Ohm'sche Verluste

Um die Gesamtüberspannung eines Systems zu bestimmen, können die einzelnen Terme der Überspannungen aufsummiert werden.

$$\eta_{ges} = \sum \eta_i \quad 3.28$$

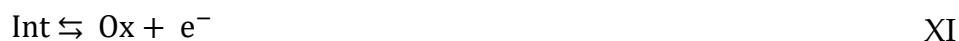
Die Messung einer Überspannung kann durch weitere auftretende Überspannungen verfälscht werden, sodass einzelne Überspannungen nicht immer genau bestimmbar sind. Eine Ausnahme bilden die Ohm'schen Verluste, welche ohne großen Aufwand bei bekannter Leitfähigkeit berechnet werden können.

### Durchtrittsüberspannung

Unter der Durchtrittsüberspannung wird der Anteil der Überspannung verstanden, welcher überwunden werden muss, um den Elektronendurchtritt zu erreichen. Bei der sogenannten Durchtrittreaktion tritt ein Ion in eine andere (metallische) Phase über.



Liegt eine Elektrode vor, deren Reaktion nicht über die einfache Durchtrittsreaktion  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e^-$  beschrieben werden kann, besteht die Möglichkeit, dass die Ladungsträger in konsekutiven, also aufeinander folgenden, Schritten ablaufen. Die Bruttoreaktion verläuft dann über die Bildung eines Intermediats *Int* ab, das in einem Oxidationszustand zwischen den beiden Stoffen *Red* und *Ox* liegt:



Die Übertragung von zwei Elektronen kann zudem auch in einem einzelnen Elektronenübertragungsschritt erfolgen, sodass nur eine einzelne Durchtrittsreaktion auftritt:



Beide Reaktionspfade (X-XII, XIII-XV) führen zur gleichen Bruttoreaktion [14 S. 105–108].

### Reaktionsüberspannung

Als Reaktionsüberspannungen werden die Folgeerscheinungen einer Hemmung einer chemischen Teilreaktion bezeichnet. Die chemische Teilreaktion ist demnach definitionsgemäß eine Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante nicht vom Elektrodenpotential abhängt [14 S. 67].

Die Reaktionsüberspannung ist daher beim Gleichgewichtspotential durch eine Funktion in Abhängigkeit vom Strom  $i$

$$\eta_r = \pm \frac{\nu RT}{zF} \ln \left( \frac{c(i)}{c} \right) \quad 3.29$$

mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  definiert.

Für Zink können Reaktionsüberspannungen zum Beispiel durch das Abstreifen von Hydrathüllen oder aber durch rein chemische Reaktionsschritte auftreten, bei denen keine Elektronen übertragen werden.

### Diffusionsüberspannung

Als Diffusionsüberspannung wird der Anteil der Überspannung bezeichnet, welcher bei Stromfluss den Herantransport oder den Abtransport der Ionen an der Elektrode hemmt. Dies kommt dann zum Tragen, wenn die Diffusion der Ionen durch die Grenzschicht zu langsam verläuft und der Bereich vor der Elektrode an der verbrauchten Spezies verarmt. Zum einen kann dies durch einen Film auf der Elektrode hervorgerufen werden, welcher den Transport der Ionen zur Oberfläche hemmt (Passivierung). Zum anderen kann dies auch der Dicke der



Diffusionsgrenzschicht geschuldet sein. Hat sich auf der Oberfläche eine solche Grenzschicht der Dicke  $\delta$  ausgebildet, so kann für den stationären Fall ein Konzentrationsgradient  $\Delta c$  angenommen werden.

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt den Ionenfluss  $J$  und kann mit den oben genannten Faktoren

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\Delta c}{\delta} \quad 3.30$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben werden. Mit der Definition der Stromdichte

$$j = zFJ \quad 3.31$$

erhält man aus der Kombination der beiden Gleichungen und der Umstellung nach  $c$  die Konzentration der Spezies an der Oberfläche

$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD}. \quad 3.32$$

Erreicht nun die Stromdichte ihr Maximum, so sinkt die Konzentration an der Oberfläche auf 0 ( $c_{\text{surf}}=0$ ) und man erhält die Grenzstromdichte  $j_L$ .

$$j_L = \pm zFD \frac{c}{\delta}. \quad 3.33$$

Unter Verwendung der Nernst-Gleichung wird die Diffusionsüberspannung nun definiert als

$$\eta_d = \pm \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{c_{\text{surf}}}{c} \right). \quad 3.34$$

Zusammen mit Gleichung 3.32 erhält man so die Diffusionsüberspannung in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte.

$$\eta_d = \pm \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right) \quad 3.35$$

### Ohm'sche Verluste

Als Ohm'scher Verlust wird der Anteil der Überspannung bezeichnet, welcher durch den Widerstand der Lösung oder des Metalls auftritt. Der Widerstand ist hierbei ein Verlustterm, welcher spannungsabhängig durch das 1. Ohm'schen Gesetz beschrieben werden kann.

$$U = R \cdot I$$

3.36

Hierbei handelt es sich um eine Potentialdifferenz, welche außerhalb der elektrolytischen Doppelschicht auftritt und somit keinerlei Einfluss auf die elektrochemische Reaktion hat [14 S. 273–276]. Diese Größe ist ausschließlich abhängig von der Leitfähigkeit des Elektrolyten oder der Elektrode. Hierbei ist der Abstand der zu vermessenden Elektroden der entscheidende Parameter. Außerhalb der Grenzschicht ist der Potentialabfall konstant. Innerhalb der Grenzschicht ändert sich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration.

Zu beachten ist allerdings, dass dieser Ohm'sche Potentialabfall keine Überspannung im eigentlichen Sinne der Definition der Überspannung als Differenz des Potentials  $E$  und dem Gleichgewichtspotential  $E^0$  ist.

### 3.2.3. Aktivierungsenergie in der Elektrochemie

Wie auch in der chemischen Verfahrenstechnik wird eine Reaktion in der Elektrochemie über ihre Aktivierungsenergie charakterisiert. Während die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen weitestgehend konstant ist, hängt sie in der elektrochemischen Verfahrenstechnik stark vom Potential der Elektrode ab. Daher ist es wichtig, die Beziehung zwischen Strom (Reaktionsgeschwindigkeit) und Potential (Durchtrittsüberspannung) auch durch die Aktivierungsenergie zu charakterisieren [14 S. 103].

Die Aktivierungsenergie elektrochemischer Reaktionen kann über den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden [40]. Die Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie ist dabei eine Funktion der Überspannung und kann für die Halbzellenreaktion nach Protzenko [41] beschrieben werden über

$$\left(\frac{d \ln j}{d \eta}\right)_T = -\frac{\alpha F}{RT} \quad 3.37$$

Bei bekannter Überspannung kann demnach die Aktivierungsenergie eines Prozesses bestimmt werden.

$$\left(\frac{d \ln j}{dT}\right)_\eta = \frac{E_A}{RT^2} \quad 3.38$$

Für kleine Überspannung ( $\eta \rightarrow 0$ ) kann also eine Aktivierungsenergie im stromlosen Potential beschrieben werden. Somit lässt sich die potentialunabhängige Aktivierungsenergie der Reaktion beschreiben als

$$E_a = RT^2 \left( \frac{d \ln j_0}{d T} \right)_{\eta=0}. \quad 3.39$$

Diese Berechnungsmethode erlaubt es, die potentialunabhängigen Aktivierungsenergien verschiedener gleichzeitig ablaufender Reaktionen aufgrund ihrer Austauschstromdichten zu bestimmen. Für konsekutive Reaktionen können die potentialabhängigen Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Reaktionen nicht als Summe der beiden beschrieben werden.

Dies wird in Abbildung 6 (nach Danilov *et al.* [40]) für zwei unterschiedliche Fälle dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung (6 a) ist die erste Reaktion schneller und es gilt für die gesamte Reaktion, dass  $E_{A,1} = E_{A,Gesamt}$ . Im unteren Teil der Abbildung (6 b) ist dies für den Fall einer langsamen ersten Reaktion gezeigt. In diesem Fall setzt sich die Aktivierungsenergie aus den Teilenergien der beiden Reaktionen zusammen und es folgt  $E_{A,Gesamt} = E_{A,1} + E_{A,2}$ .

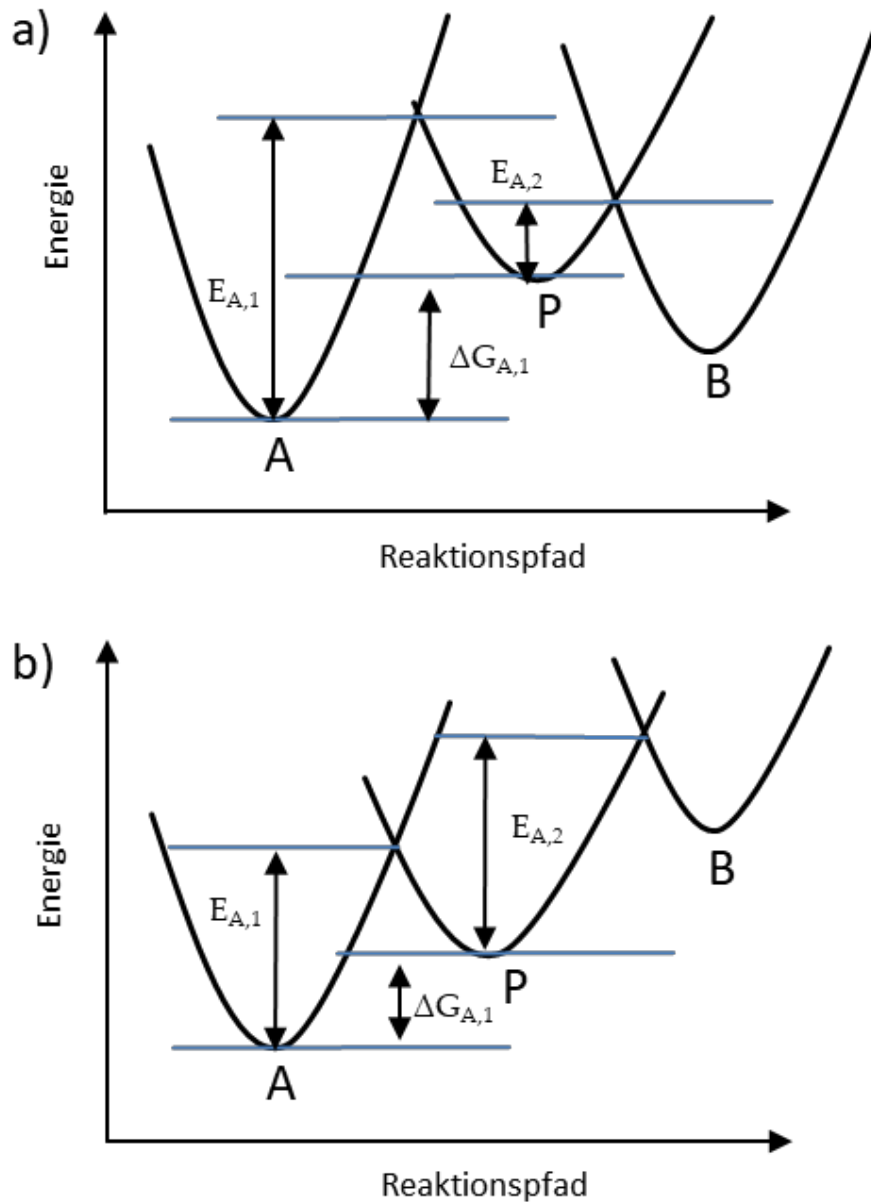


Abbildung 6: Energiediagramm für eine konsekutive Reaktion mit a) langsamem Elektronenübergang im ersten Schritt und b) langsamem Elektronenübergang im zweiten Schritt nach Protzenko et al. [42].

#### 3.2.4. Butler-Volmer-Gleichung und Durchtrittsfaktor

Betrachtet wird nun eine Durchtrittsreaktion, wie sie in Formel IX dargestellt ist. Wie auch in der chemischen Kinetik kann für die Hin- und Rückreaktion eine Geschwindigkeitskonstante  $k$  definiert werden. Diese wird als  $k_A$  für den anodischen Prozess und  $k_K$  für den kathodischen Prozess bezeichnet. Der Übergang von einer Phase in die andere und das Abstreifen von Hydrathüllen sind Prozesse, die jeweils eine eigene Aktivierungsenergie erfordern [43 S. 963–969]. Daher wird die

Geschwindigkeitskonstante über die *Theorie des aktivierten Komplexes* beschrieben. Anstelle der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\phi$  muss hier jedoch die Summe aus der freien Aktivierungsenthalpie sowie der elektrischen Arbeit verwendet werden. Somit kann gefolgert werden, dass

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + zF\varphi}{RT}\right) \quad 3.40$$

Zusätzlich muss ein Durchtrittsfaktor eingeführt werden, der besagt, welcher Anteil der Galvanispannung  $\phi$  sich auf die Aktivierungsenergie auswirkt. Der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  macht also eine Aussage über den Potentialabfall, welcher zur Bildung des aktivierten Komplexes benötigt wird. Der Durchtrittsfaktor wird mit einem Wert zwischen 0 und 1 angegeben, liegt aber für die meisten elektrochemischen Reaktionen zwischen 0,4 und 0,6 [19 S. 169].

Somit kann für die anodische und die kathodische Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des elektrischen Anteils an der Aktivierungsenergie geschrieben werden

$$k_A = k_{0,A} \exp\left(-\frac{\Delta G + zF\varphi}{RT}\right) = k_{0,A} \exp\left(\frac{\alpha zF\Delta\varphi}{RT}\right) \quad 3.41$$

sowie

$$k_K = k_{0,K} \exp\left(\frac{\Delta G + zF\varphi}{RT}\right) = k_{0,K} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right). \quad 3.42$$

Unter Einbeziehung der Austauschstromdichte aus Kapitel 3.2.1 ergeben sich aus den Gleichungen 3.41 und 3.42 sowie unter der Berücksichtigung der Definition der Überspannung die anodischen und kathodischen Stromdichten. Als Gesamtstromdichte erhält man somit eine Funktion der Überspannung, welche als Butler-Volmer-Gleichung bekannt ist:

$$j = j_A - j_K = j_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha zF\Delta\varphi}{RT}\right) - \left(-\frac{(1 - \alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right) \right). \quad 3.43$$

Wie in der Chemie kann auch in der Elektrochemie ein Ausdruck für die Kinetik einer Reaktion entwickelt werden, sodass Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion getroffen werden können. Dies lässt sich in der chemischen Kinetik häufig über den Potenzansatz ausdrücken

$$r = k \cdot \prod c^n \quad 3.44$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , der Konzentration der Spezies  $i$  sowie der Reaktionsordnung  $n$ .

Die Stromdichte und die Reaktionsgeschwindigkeit können über das Faraday'sche Gesetz miteinander in Beziehung gebracht werden:

$$j = z \cdot F \cdot r \quad 3.45$$

mit der Anzahl der übertragenen Elektronen  $z$  sowie der Faraday-Konstante  $F$ .

Ausgehend von der Butler-Volmer-Gleichung kann so eine konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung aufgestellt werden.

$$j = zFc_{red}k \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}\right) - nFc_{ox}k \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)z F \Delta \varphi}{RT}\right). \quad 3.46$$

### 3.2.5. Butler-Volmer-Gleichung bei zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen

Für eine Reaktion, bei der allgemein  $n$  Elektronen übertragen werden, läuft eine Bruttoreaktion



ab. Für den Fall, dass diese Reaktion über Zwischenschritte und konsekutiv abläuft, besitzt die Butler-Volmer-Gleichung (3.46) keine Gültigkeit mehr [19 S. 175–179]. Für jede einzelne der ablaufenden Reaktionen kann jedoch die Gültigkeit einer Butler-Volmer-Gleichung vorausgesetzt werden. Folglich existieren auch Transferkoeffizienten sowie Austauschstromdichten und Gleichgewichtspotentiale für jede dieser Teilreaktionen. Für den Fall, dass das Zwischenprodukt nicht sofort in die Lösung abdiffundieren kann, kann ein mathematischer Zusammenhang hergeleitet werden. Dies kann angenommen werden, wenn das Zwischenprodukt stark auf der Oberfläche adsorbiert oder ein extrem kurzlebiges Zwischenprodukt gebildet wird. Für die Berechnung der Gesamtstromdichte des Zinksystems müssen demnach zwei Butler-Volmer-Gleichungen angewendet werden, um die beiden konsekutiven Schritte zu beschreiben. Da in jeder Reaktion ein Elektron übertragen wird, gilt für eine im Gleichgewicht befindliche Reaktion

$$j = 0,5j_1 + 0,5j_2. \quad 3.47$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.46 in Gleichung 3.47 kann so die Gesamtstromdichte bei der konsekutiven Übertragung von zwei Elektronen als Funktion der Überspannung beschrieben werden

$$j = 2 j_{0,1} j_{0,2} \frac{\exp\left(\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta\right) - \exp\left(\frac{(2 - \alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta\right)}{j_{0,2} \exp\left(\frac{\alpha_2}{RT} F\eta\right) + j_{0,1} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1)}{RT} F\eta\right)}. \quad 3.48$$

Für die konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung und den Zusammenhang mit der Austauschstromdichte ergibt sich damit

$$j = \frac{2 z^2 F^2 \cdot c_{red} k^+ \cdot c_{ox} k^-}{F c_{ox} k^- \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2}{RT} F\eta\right) + F c_{red} k^+ \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1)}{RT} F\eta\right)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta\right) - \exp\left(\frac{(2 - \alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta\right)}{1} \quad 3.49$$

### 3.2.6. Strom-Spannungs-Kennlinie

Die gezeigte theoretische Betrachtung der Überspannungen wird im Experiment durch sogenannte Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt. Diese dienen der Beurteilung des Verhaltens des elektrochemischen Systems mit zunehmender Überspannung. Eine solche Kennlinie ist beispielhaft in Abbildung 7 dargestellt.

Bei den aufgenommenen Kurven können drei Bereiche ausgemacht werden, welche die Vorgänge an der Elektrode beschreiben:

- Bei geringen Potentialen dominieren die kinetischen Überspannungen, daher wird dieser Bereich als „kinetischer Bereich“ bezeichnet. Im kinetischen Bereich bei sehr geringen Überspannungen führt eine Änderung des Potentials zu einer exponentiellen Änderung des Stroms (Butler-Volmer-Gleichung).
- Der sich daran anschließende Bereich wird durch die Ohm'schen Verluste bestimmt. Die Ohm'schen Verluste werden durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben. Es folgt also eine lineare Beziehung zwischen Spannung und Strom. Diese spielt im Bereich geringer Überspannungen eine untergeordnete Rolle. Jedoch wird bei höheren Spannungen deutlich, dass die Ohm'schen Verluste durchaus Einfluss auf die Überspannung haben.
- Im dritten Bereich bricht die Kurve ein. Dies wird durch den zu langsamen Transport von Ionen zur Oberfläche der Elektrode verursacht. Aufgrund der

Stofftransportkontrolle wird dieser Bereich als „diffusiver Bereich“ bezeichnet. Eine oder mehrere Spezies können nicht mehr in genügender Geschwindigkeit an die Elektrodenoberfläche transportiert werden. Diese Transportlimitierung führt dazu, dass die Stromausbeute nicht weiter steigen kann, da alle an die Elektrode antransportierten Ionen sofort verbraucht werden.

Es ist anzumerken, dass alle Arten der Überspannungen in jedem Bereich auftreten, jedoch sind die vorgestellten Effekte im jeweiligen Bereich der Abbildung dominant.

Durch den Einbruch der Kennlinie wird deutlich, dass die maximale Stromdichte (Grenzstromdichte) in hohem Maße von der Diffusionsgrenzschicht abhängt. Der Bereich der Grenzstromdichte wird durch die Zunahme der Elektrolytgeschwindigkeit stark beeinflusst. Je höher die Geschwindigkeit, desto höher ist auch die zu erreichende Grenzstromdichte, da die Diffusionsgrenzschicht mit der Geschwindigkeit abnimmt und so die Ionen einen kürzeren Diffusionsweg haben.

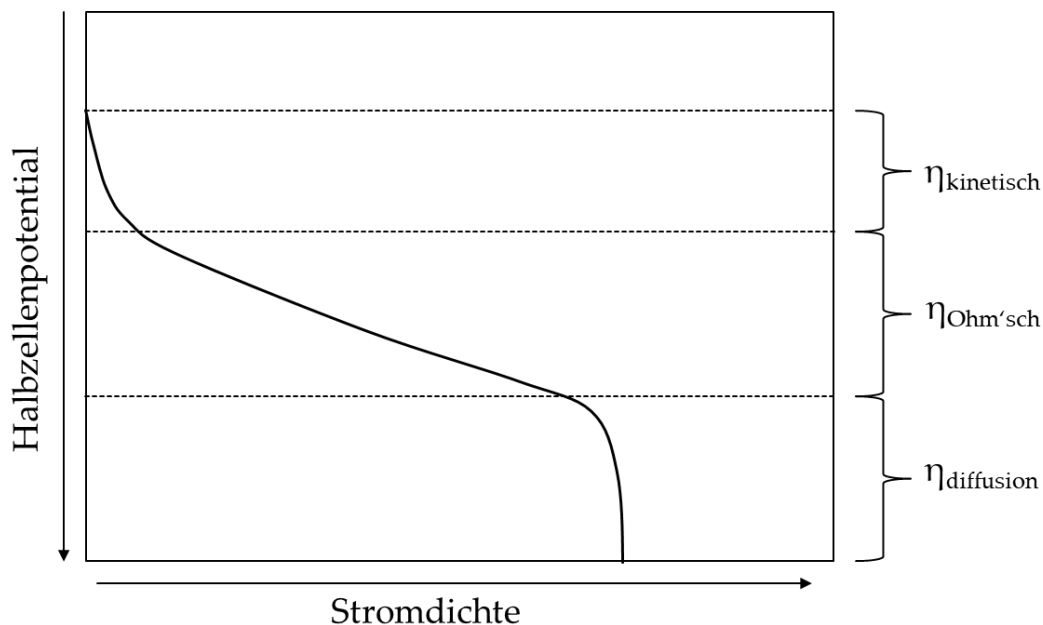


Abbildung 7: Beispielhafte Stromdichte-Potentialkurve mit den drei Bereichen, in welchen jeweils ein Verlustterm dominant hervortritt.

### 3.2.7. Tafelgleichung

Eine vereinfachte Beschreibung der Kinetik ist durch Linearisierung der Butler-Volmer-Gleichung möglich. Bei Überspannungen  $\gg \frac{RT}{nF}$  kann die Gegenreaktion



vernachlässigt werden, sodass im Falle der anodischen Kinetik der kathodische Anteil an der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden kann und es gilt

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta\right). \quad 3.50$$

Durch Logarithmieren folgt

$$\ln|j| = \ln j_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot |\eta|. \quad 3.51$$

oder als vereinfachte Geradengleichung

$$\eta = A + B \ln j. \quad 3.52$$

In Abbildung 8 ist schematisch eine Tafelgerade für anodische und kathodische Ströme aufgetragen. Die Tafelgerade wird durch die gestrichelte Linie gezeigt, welche zur Ermittlung der Austauschstromdichte bis zur Ordinate verlängert ist. Aus dieser Auftragung lässt sich  $j_0$  direkt aus dem Achsenabschnitt bestimmen. Der an der Ordinate abgelesene Wert entspricht der Austauschstromdichte. Während sich  $\alpha$  aus der Steigung  $B = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$  bestimmen lässt.

In dem hier dargestellten Fall ist der Durchtrittsfaktor für Hin- und Rückreaktion 0,5, sodass beide die gleiche Neigung aufweisen.

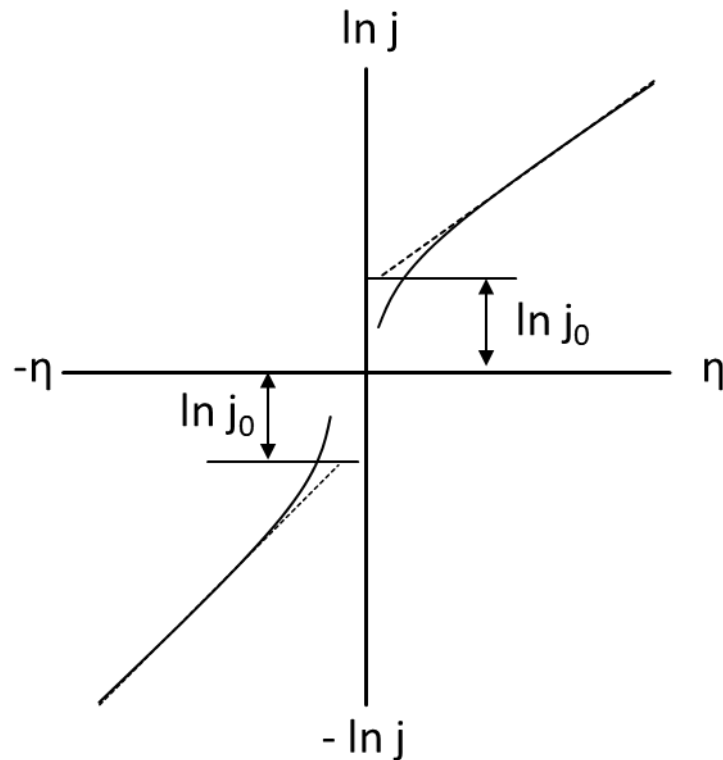


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Tafelgeraden für den anodischen und den kathodischen Ast mit einem Wert für  $\alpha$  von 0,5.

Im Bereich größerer Überspannungen geht die Durchtritts-Stromdichte-Spannungskurve also in eine Gerade über, welche die Kinetik ausreichend genau beschreiben kann, jedoch die Vorgänge bei niedrigen Potentialen vernachlässigt.

### 3.2.8. Überlagerung von Kinetik und Stofftransport

Wie in Kapitel 3.2.6 erläutert, kann die Strom-Spannungs-Kennlinie in drei Bereiche eingeteilt werden. Im Abschnitt niedriger Überspannungen ist die Kinetik der Reaktion der maßgeblich einflussgebende Faktor. Die Kinetik wurde in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich behandelt und weiter aufgeschlüsselt. Es konnte gezeigt werden, dass die Auflösung des Zinks in zwei hintereinander ablaufenden Teilreaktionen erfolgt. Im linearen Bereich wird die Kurve vor allem durch die Ohm'schen Verluste beeinträchtigt, also maßgeblich von der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Kalilauge ist im eingesetzten Konzentrationsbereich so stark mit Ionen gesättigt, dass die Leitfähigkeit der Zelle eine untergeordnete Rolle spielt.

Im Grenzstrombereich ist die Diffusion bestimmend. Um die Vorgänge an der Elektrode besser zu verstehen, soll im Folgenden näher auf die Diffusion und die Strömungseffekte eingegangen werden. Schematisch ist dies zum Vergleich in Abbildung 9 dargestellt. Während im Bereich geringer Überspannungen die beiden Kurven noch übereinanderliegen, driften diese durch eine zunehmende Transporthemmung der Ionen an die Oberfläche der Elektrode auseinander. Für die transportgehemmte Kurve läuft diese gegen die maximale Grenzstromdichte  $j_{max}$ .

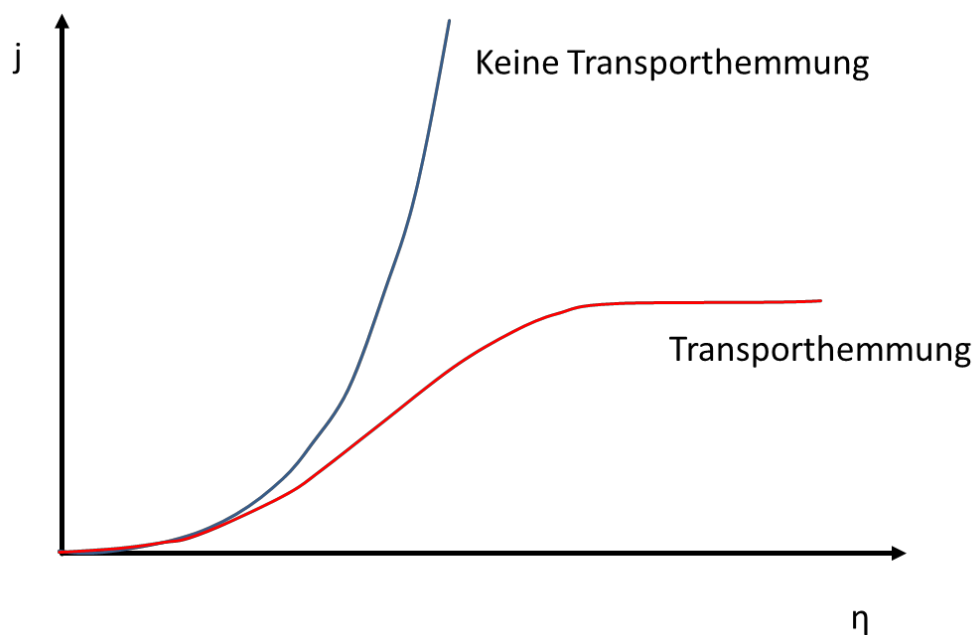


Abbildung 9: Schematische Kennlinie nach der Butler-Volmer-Gleichung mit und ohne Transporthemmung.

### 3.2.9. Diffusion des Elektrolyten und Aufbau der Grenzschicht

Die Diffusion der Ionen hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Grenzstromdichte, da bei zu geringer Konzentration der Ionen an der Oberfläche die Kinetik beschränkt wird. Es kommt zu einem abrupten Abknicken der Kennlinie (Abbildung 7, S. 32). Die Ionen gelangen durch Diffusion an die Oberfläche der Elektrode. In einer durchströmten Zelle wird der Transport der Ionen erleichtert, da sich auf der Oberfläche der Elektrode eine Grenzschicht ausbildet, wie dies in Abbildung 10 schematisch dargestellt ist. Hierfür wird die Annahme getroffen, dass die Konzentration der Ionen im Kern des Fluids konstant ist. Die Diffusion erfolgt dann durch die (theoretisch) konstante Diffusionsschicht  $\delta$  zur Oberfläche der Elektrode.

Diese Diffusionsschicht ist jedoch ein rein theoretischer Wert. Es kann also keine scharfe Trennlinie zwischen der bewegungslosen Diffusionsschicht und der Schicht des bewegten Elektrolyten gezogen werden, da wegen der endlichen Viskosität immer ein endlicher Gradient der Strömungsgeschwindigkeit bestehen muss. Im äußeren Bereich kommt es also zu einer Überlagerung der beiden Prozesse, wie es Eucken *et al.* darstellen [44].

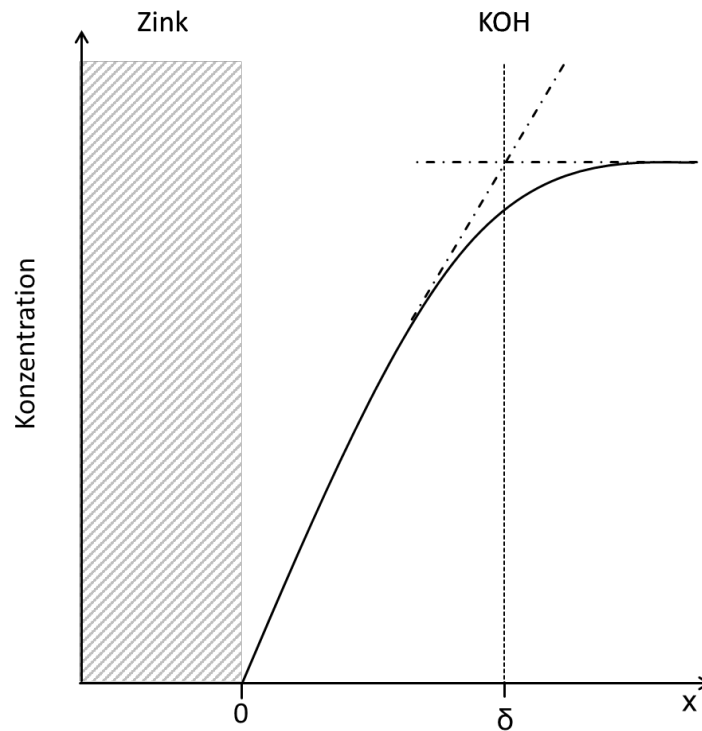


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der Ionen im Elektrolyten in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand  $x$  einer planaren Elektrode mit der Definition der Diffusionsschicht.

Zur Vereinfachung darf jedoch die Annahme getroffen werden, dass es sich um eine unbewegte Grenzschicht handelt. Durch die konstante Konzentration des Elektrolyten im Kern des Fluids kann daher die Diffusion über das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 3.53$$

mit der Teilchenstromdichte  $J$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$ .

Die Teilchenstromdichte wird von drei Parametern beschrieben: Konzentration  $c$ , Weglänge  $x$  sowie Diffusionskoeffizient  $D$ . Die verfügbaren Literaturstellen für die

alkalische Zink-Luft Batterie [17, 45, 46] geben jedoch keinen einheitlichen Wert des Diffusionskoeffizienten für die Hydroxidionen an, da in den vorgestellten Modellen der Diffusionskoeffizient oftmals als Anpassungsparameter für die Modelle des jeweils betrachteten Systems verwendet wird.

Tabelle 2 fasst die Ergebnisse übersichtlich zusammen. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten weichen, wie schon zuvor beschrieben, stark voneinander ab.

Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten der Hydroxidionen in einer 30 Gew.-%igen KOH-Lösung bei Raumtemperatur.

Quelle	Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Literaturquelle
Grew <i>et al.</i> [47]	4,94	Schröder <i>et al.</i> [46]
Ficket <i>et al.</i> [17]	5,26	Deiss <i>et al.</i> [45]
Choi <i>et al.</i> [48]	20,0	
Eisenberg <i>et al.</i> [49]	0,3 (geschätzt)	
Isaacson <i>et al.</i> [50]	2,8	Mao <i>et al.</i> [51]
Liu <i>et al.</i> [52]	3,0	Cachet <i>et al.</i> [53]

Die Teilchenstromdichte  $J$  im 1. Fick'schen Gesetz lässt sich durch Ergänzung des Faraday'schen Gesetztes in eine Stromdichte umrechnen.

$$j = nFD \frac{\partial c}{\partial x} \quad 3.54$$

Durch die oben getroffene Annahme einer konstanten Grenzschichtdicke kann Gleichung 3.54 weiter aufgeschlüsselt werden zu

$$j = nFD \frac{c_{surf} - c_{Kern}}{\delta} \quad 3.55$$

mit der Konzentration an der Oberfläche der Elektrode  $c_{surf}$ , der Konzentration im Kern des Fluids  $c_{Kern}$  und der Dicke der Grenzschicht  $\delta$ .

Durch Umstellen lässt sich die Konzentration der Ionen an der Oberfläche der Elektrode bei jeder Stromdichte bestimmen.

$$c_{surf} = c_{Kern} - \frac{j\delta}{zFD} \quad 3.56$$

Sinkt die Hydroxidionen-Konzentration an der Elektrodenoberfläche auf null ab, bricht die Zellspannung zusammen und die Grenzstromdichte ist erreicht. Bei bekannten Strömungssystemen, wie z. B. bei einer *Rotierenden Scheibenelektrode* (RDE), bei der die Grenzsichtdicke empirisch über die Drehzahl bestimmt werden kann, lässt sich so der Diffusionskoeffizient eines Systems bestimmen.

Mit Hilfe von Formel 3.56 lässt sich die Grenzstromdichte durch Umstellen ermitteln, denn für die Grenzstromdichte muss die Bedingung gelten, dass die Oberflächenkonzentration  $c_{surf}(j_{lim})_f = 0$  beträgt:

$$j_{lim} = nFD c_{bulk} / \delta. \quad 3.57$$

### 3.2.10. Reynolds-Zahl und Einlauflänge

Zur Beschreibung von Zuständen in einem mathematischen Modell können dimensionslose Kennzahlen definiert werden. Durch diese wird ein direkter Vergleich von Kenngrößen ermöglicht, da bei gleichen Werten in unterschiedlichen Systemen der gleiche Zustand vorliegt. Durch die Variation der Temperatur und der Konzentrationen ändern sich in den Versuchen die jeweiligen Zustände, während das mathematische Modell jedoch gleich bleibt. Um die Versuche in Abhängigkeit von den Strömungszuständen darzustellen, ist es also sinnvoll, eine solche dimensionslose Kennzahl zu definieren.

Die *Reynolds-Zahl* ist eine dimensionslose Kennzahl, welche die Trägheits- und Zähigkeitskräfte in ein Verhältnis zueinander setzt. Dadurch lassen sich Strömungen und ihr Verhalten direkt miteinander vergleichen.

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad 3.58$$

mit der Geschwindigkeit  $u$ , einer charakteristischen Abmessungen  $d$  sowie der kinematischen Viskosität  $\nu$ .

Als charakteristische Abmessung kann der hydraulische Durchmesser verwendet werden

$$d_{hyd} = 4 \frac{A}{P} \quad 3.59$$

mit dem benetzten Umfang der Zelle  $P$  sowie der durchströmten Fläche  $A$ .

Allgemein wird angenommen, dass Rohrströmungen bis zu einer *Reynolds-Zahl* von 1000 laminare Strömungen sind, Strömungen mit *Reynolds-Zahlen* größer als 2300 werden als turbulent bezeichnet. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass es zu dauerhaften und spontanen Turbulenzen kommt. Der Bereich zwischen den beiden Kennzahlen wird als kritischer Bereich bezeichnet. In diesem kann es zu Strömungsablösungen durch kleinste Störungen kommen und die Strömung so in eine turbulente Strömung umschlagen [54].

Für Rührströmungen, wie diese bei einer RDE vorliegen, gelten *Reynolds-Zahlen* ab 10 000 als turbulent. Für andere Strömungsfälle, wie z.B: einer überströmten Platte, können jeweils eigene *Reynolds-Zahlen* mit den jeweiligen charakteristischen Bereichen definiert werden.

Erfolgt die Bewegung nicht radial, wie bei einer RDE, sondern horizontal über eine Fläche, benötigt jedes Fluid zudem eine bestimmte Einlauflänge, bis das Strömungsprofil vollständig ausgebildet ist. Das bedeutet, dass bis zu dieser (theoretischen) Länge nicht über die gesamte Messfläche die gleiche Grenzschichtdicke vorliegt. Dies kann die Messung maßgeblich beeinflussen. Dieses Verhalten muss also bei der Auslegung einer Messzelle beachtet werden, um Messfehler zu vermeiden.

In Abbildung 11 ist eine schematische Darstellung der Einlauflänge gezeigt. Durch Turbulenzen am Einlass herrscht dort eine gleichmäßige Strömung. Die Grenzschicht bildet sich dann über die Eintrittslänge vollständig aus. Um eine vollständig ausgebildete Strömung zu gewährleisten, wird die Eintrittslänge mit einem Sicherheitsfaktor beaufschlagt, sodass eine Auslegung einer Messzelle sich auf die Entwicklungslänge beziehen muss.

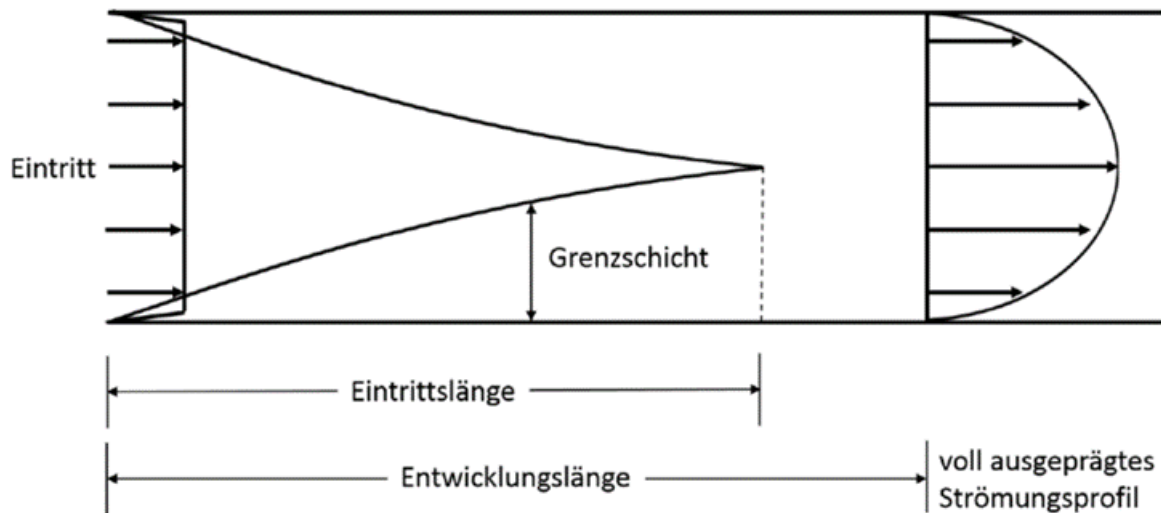


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Einlauf- und Entwicklungslänge bis zum voll ausgeprägten Strömungsprofil einer laminaren Strömung nach du Plessis et al. [55]

### 3.2.11. Ermittlung der Grenzschichtdicke für empirisch bestimmte Fälle

Auf jeder überströmten Fläche bildet sich durch den Reibungswiderstand eine Grenzschicht aus, an welcher die Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Im Kern des Fluids ist die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  gegeben und nimmt mit dem Abstand zur Oberfläche ab. Direkt an der Oberfläche erreicht die Geschwindigkeit den Wert null. Innerhalb dieser Grenzschicht wird die so genannte Diffusionsschicht definiert, in welcher der Stofftransport rein diffusionsbestimmt ist. Die Konvektion hat hier keinerlei Einfluss mehr. Die Grenzschichtdicke ist maßgeblich abhängig von der Geschwindigkeit im Kern des Fluids sowie dessen Viskosität. Es gilt, dass je höher die Geschwindigkeit ist, desto geringer die Dicke der Grenzschicht [56] ist. Schematisch wird dies in Abbildung 12 dargestellt, wobei die x-Achse den Abstand zur Elektrode darstellt.  $\delta_{pr}$  ist hierbei die Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht. Die Grenzschichtdicken lassen sich nur rein empirisch berechnen.



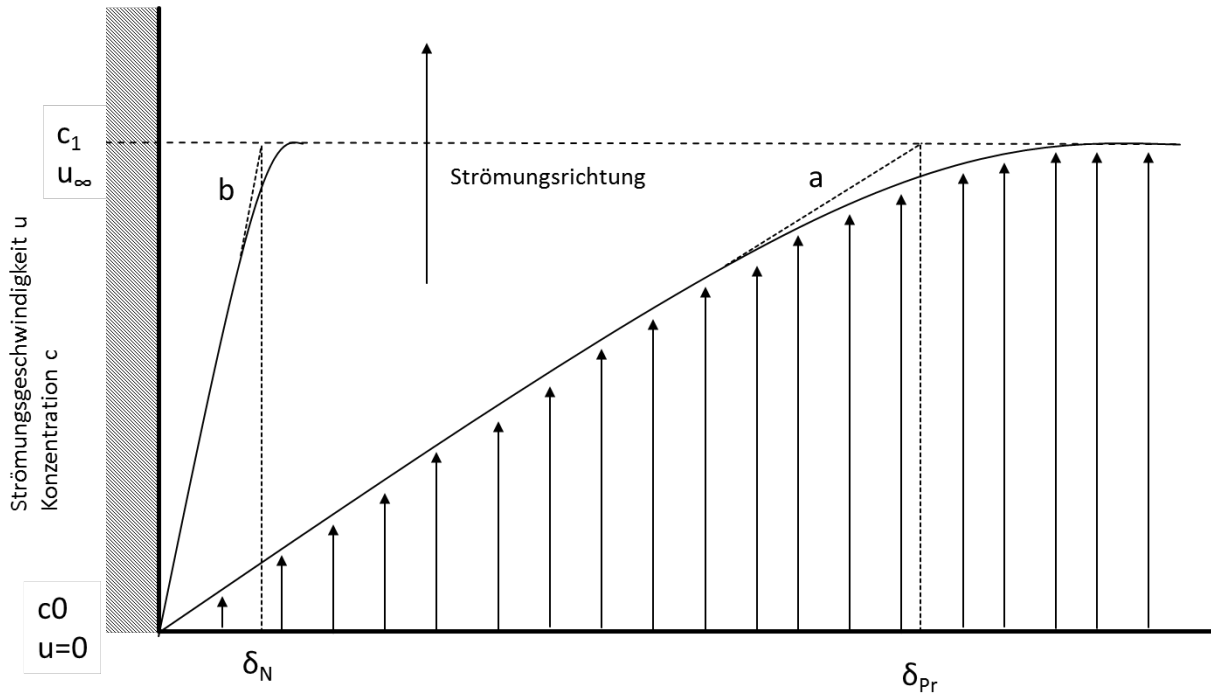


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grenzschicht sowie der Diffusionsgrenzschicht nach [56].

Mathematisch wird dies für den stationären Zustand durch eine Überlagerung von Konvektion und Diffusion beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial y} = 0. \quad 3.60$$

Mit diesem Ansatz erhält man nach [56] den Zusammenhang zwischen  $\delta_{Pr}$  und  $\delta_n$ :

$$\delta_N = \delta_{Pr} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{-1/3} \quad 3.61$$

wobei  $\nu$  die kinematische Viskosität ist.

Für den betrachteten Fall einer rotierenden Scheibenelektrode wird  $\delta_N$  aus der Differentialgleichung (3.60) mit den Randbedingungen der gegebenen Geometrie zu

$$\delta_N = 1,61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}. \quad 3.62$$

Dabei ist  $\omega$  die Rotationsgeschwindigkeit der RDE,  $\nu$  die kinematische Viskosität und  $D$  der Diffusionskoeffizient.

Setzt man nun in Gleichung 3.62 die Gleichung zur Bestimmung der Grenzstromdichte ein (3.57), lässt sich bei einer Auftragung der Grenzstromdichte gegen  $\sqrt{\omega}$  aus der Steigung der Geraden der Diffusionskoeffizient bestimmen.





## 4. Messmethoden

Zur Untersuchung von elektrochemischen Prozessen wurde eine Vielzahl an Methoden entwickelt. Diese sollen Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, den Mechanismus sowie mögliche Adsorptionsvorgänge und Zwischenprodukte liefern. Sie lassen sich in stationäre- und instationäre Methoden unterteilen und müssen für den jeweiligen Anwendungsfall ausgewählt werden.

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit eingesetzten Messmethoden vorgestellt werden, welche dazu dienen, die Elektrodenprozesse sowie die Kinetik aufzuschlüsseln.

### 4.1. Linear Sweep Voltammetry (LSV)

Bei der linearen Voltammetrie (*linear sweep voltammetry*; LSV) wird das Potential (oder der Strom, je nach Steuerung) konstant mit einer Vorschubgeschwindigkeit geändert (Abbildung 13 a). Als Ergebnis erhält man das Antwortsignal des Stroms (respektive der Spannung). Daraus lassen sich die Oxidations- oder Reduktionsprozesse einzelner Spezies ableiten. Um die ablaufenden Prozesse im stationären Zustand zu erfassen, muss die Vorschubgeschwindigkeit möglichst gering gewählt werden; dies wird als Pseudostationarität bezeichnet ( $<5 \text{ mV/s}$ ) [19 S. 274–295]. Ist die Vorschubgeschwindigkeit zu hoch gewählt, befindet sich der Prozess in einem nicht stationären Zustand und der gemessene Strom entspricht nicht dem eingestellten Potential. Als Folge dessen kommt es zu ungenauen oder auch falschen Parametern, welche aus der LSV gewonnen werden können. Eine zu geringe Vorschubgeschwindigkeit führt zu einer langen Messzeit, was die Oberfläche der zu messenden Elektrode verändern kann.

Aus diesem Grund wurde für die hier gezeigten Experimente eine Vorschubgeschwindigkeit von  $1 \text{ mV/s}$  gewählt, welche bei Vergleichsmessungen mit potentiostatischen Messungen die gleichen Werte ergab.

Das Ergebnis einer solchen Messung ist die  $U$ - $I$ -Kennlinie, aus welcher die drei Bereiche (kinetischer-, ohmscher und diffusiver Bereich) abgelesen und ausgewertet werden können. So lässt sich daraus die Kinetik durch eine Anpassung der Butler-

Volmer-Gleichung bestimmen. Bei hohem Potential lässt sich zudem die Grenzstromdichte des zu untersuchenden Systems bestimmen, wenn nicht mehr genügend Ionen an die Oberfläche der Elektrode diffundieren.

### 4.2. Potentiostatische Messungen

Im Gegensatz zur *LSV* wird bei potentiostatischen Messungen das Potential über eine Zeit gehalten und erst verändert, wenn keine Änderung im Stromfluss mehr zu erkennen ist. Dies ist in diesem Fall, anders als bei der pseudo-stationären *LSV*, eine stationäre Messmethode. Im Vergleich zur *LSV* werden die kapazitiven Ladungsanteile an der Messung reduziert, was bei höheren Potentialen zu einer genaueren Messung führt. Der prinzipielle Verlauf des Potentials einer solchen Messung ist in Abbildung 13 b) zu sehen. Das Potential wird hierbei nach einer vorgegebenen Zeit auf ein neues Potential eingestellt, die Messung des Stromflusses erfolgt immer direkt vor dem Anstieg auf das neue Potential, sodass am jeweiligen Messpunkt ein stationäres System ausgebildet ist. Der Nachteil dieser Messmethode ist in der langen Messzeit zu sehen, da viele Messpunkte für einen optimalen Kurvenverlauf nötig sind. Zudem wird die Oberfläche der Elektrode durch die lange Messzeit stärker beansprucht, sodass sich die Elektrode in ihrer Tiefe stärker ändert. Der Vorteil dieser Methode ist jedoch, dass man zum jeweilig eingestellten Potential einen stationären Stromwert erhält. Somit sind die durch eine potentiostatische Messung erhaltenen Werte als exakter zu betrachten.

### 4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der *elektrochemischen Impedanzspektroskopie* (engl. electrochemical impedance spectroscopy; *EIS*) wird der Wechselstromwiderstand der Elektrode in Abhängigkeit von Frequenz und Wechselstrom erfasst. In der galvanostatischen *EIS* wird ein Gleichstromstrom an die Elektrode angelegt (*DC*), welcher um den sinusförmigen Strom (*AC*) schwankt. Das Antwortsignal ergibt sich aus den Oberflächenreaktionen, die sich mit dem Strom ändern. Die Impedanz wird über einen definierten Frequenzbereich bestimmt.

Das übliche Vorgehen bei der Auswertung von Impedanzmessungen ist es, anhand eines heuristischen Modells ein elektrisches Ersatzschaltbild aufzustellen. Die freien Parameter des Modells werden dann an die Impedanzmessungen angepasst.

Problematisch an diesem Vorgehen ist, dass das Ersatzschaltbild im Vorhinein definiert werden muss, ohne eine genaue Kenntnis über die Anzahl und die genaue Lage der Prozesse im Frequenzbereich zu haben. Eine weitere Schwierigkeit resultiert aus den vorgegebenen Anfangswerten für den iterativen Algorithmus der Kurvenanpassung. Dies erschwert zusätzlich eine stabile und eindeutige Berechnung des Modells. Häufig stellen Ersatzschaltbilder eine Vereinfachung gegenüber der Wirklichkeit als Kompromiss zwischen einer exakten (häufig unbekannten) Beschreibung des Systems und der Verständlichkeit und Nachvollziehbarkeit dar.

Um die Phänomene über ein Ersatzschaltbild zu beschreiben sollen kurz die hier verwendeten Glieder erläutert werden:

- Elektronenübertragungsreaktionen werden durch den Durchtrittswiderstand  $R_D$  beschrieben. Die Wechselspannung der *EIS* verursacht an den Elektroden reversible Redoxreaktionen, welche durch einen Elektronenübergang und die mit der Reaktion einhergehenden Aktivierungsenergie gekennzeichnet sind.
- Elektrolytische Doppelschichten werden durch einen Plattenkondensator der Kapazität  $C$  dargestellt. Da die Ionen sich an der Oberfläche anlagern, bilden sie durch ihre Ladung eine Doppelschicht aus, welche über die genannte Kapazität im Ersatzschaltbild dargestellt werden kann
- Der Ohm'sche Widerstand der Lösung kann über einen Widerstand  $R$  beschrieben werden. Dieser wird in der Regel vor die restlichen Elemente gestellt. Diese Größe ist vor allem gegeben durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und dem Abstand der Messelektroden zueinander.
- Zudem können durch Warburgelemente Diffusionseinflüsse dargestellt werden. Da ein Einfluss der Diffusion jedoch einer ungehemmten Durchtrittsreaktion widerspricht, wird ein solches Element für die Auswertung der durchgeführten Experimente nicht verwendet und soll an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.
- Zudem werden für ein Ersatzschaltbild immer eine elektrische Energiequelle sowie die zwischen den einzelnen Elementen zur Verbindung genutzten Leitungen benötigt. In den meisten Fällen werden die Spannungsquellen und Leitungen als ideal angesehen, dies bedeutet eine verlustfreie Energieübertragung in den Leitungen sowie eine lineare Strom-/Spannungsquelle.

Für ungehemmte Durchtrittsreaktionen kann dem Ersatzschaltbild ein R-C-Glied pro Elektronenübergangsreaktion zugewiesen werden. Weiterhin wird für die Reaktion

nur der hochfrequente Bereich der Impedanzspektren betrachtet, da bei niedrigeren Frequenzen die Diffusionsprozesse die Kinetik der Reaktion überlagern und somit weitere (unbekannte) Glieder dem Ersatzschaltbild hinzugefügt werden müssten, um den Frequenzgang komplett darzustellen. Vorteil dieser Messmethode ist vor allem in der hohen Präzision der Methode zu sehen, da die Impedanzspektren ein jeweils sehr typisches Verhalten zeigen, welches sich interpretieren lässt. Dies ist jedoch gleichzeitig auch der große Nachteil, da die qualitativen Ergebnisse immer über Ersatzschaltbilder interpretiert und eingeordnet werden müssen. So muss ohne genaue Kenntnis der Reaktion eine solche angenommen werden, welche dann in ein Ersatzschaltbild übersetzt wird [57].

Als Ergebnis der Messung lassen sich die Werte im Nyquist-Diagramm über den Realteil und der negative Imaginärteil im gemessenen Frequenzspektrum gegeneinander auftragen. In *Abbildung 13 c)* wird schematisch die Messung der Impedanz aufgezeigt, über ein vorgegebenes Potential (oder einen Strom), wird eine AC-Spannung beaufschlagt. Schrittweise wird nun die Frequenz abgesenkt. Die Amplitude der AC-Spannung bleibt dabei gleich.



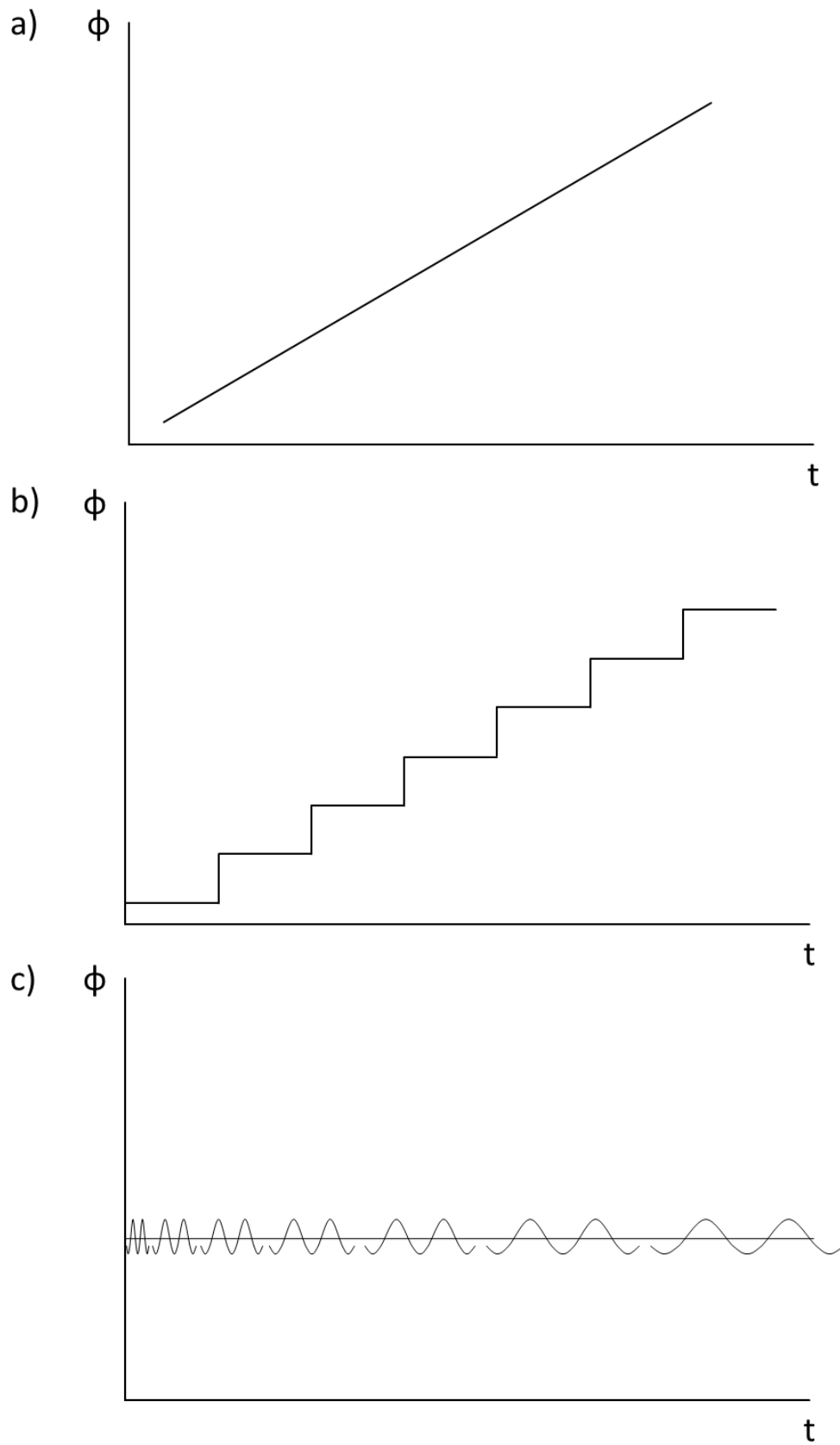


Abbildung 13: Schematischer Potentialverlauf der verwendeten Messmethoden: a) lineare Polarisation; b) potentiostatische Messungen; c) Impedanzspektroskopie



## 5. Kinetik der Zinkauflösung

In diesem Kapitel wird die Kinetik der anodischen Zinkauflösung genauer betrachtet und anhand eigener Untersuchungen mit einem neuen Ansatz bestimmt. Dazu wird zuerst aufgezeigt, zu welchen Ergebnissen verschiedene Arbeitsgruppen gekommen sind, welche Annahmen zu den jeweiligen Theorien getroffen wurden und wo diese sich widersprechen. Darauf aufbauend wird eine allgemeingültige Theorie der Zinkauflösung hergeleitet, welche die Grundannahmen der Theorien miteinander vereint. Im Folgenden wird dann eine Messzelle entwickelt, mit der eine präzise Messung der Kinetik ermöglicht wird.

Die Herausforderung in der Aufschlüsselung der Zinkkinetik besteht vor allem darin, die verschiedenen Theorien miteinander zu vereinen und einen allgemeingültigen Ansatz zu entwickeln. Der einfachste Ansatz besteht in der Anwendung einer Tafelgeraden, wie sie in Kapitel 3.2.7 beschrieben wurde. Eine Erweiterung der Methode zur Beschreibung der Kinetik ist, wie schon von Pinnow *et al.* [35, 36] für die Chlor-Alkali Elektrolyse dargestellt worden ist, zwei Tafelgeraden zu benutzen, welche unterschiedliche Abschnitte der Messkurve darstellen. Jedoch konnte für die Zinkauflösung bisher nicht schlüssig nachgewiesen werden, dass eine Änderung des Mechanismus bei höheren Überspannungen vorliegt [58], sodass auch die Anwendung von zwei Tafelgeraden nicht sinnvoll erscheint.

Zur Verdeutlichung der Problematik ist in Abbildung 14 eine Kennlinie der Zinkauflösung dargestellt. Der typische Verlauf der Kennlinie mit dem Übergang zu einer Geraden ist nicht zu erkennen, vielmehr zeigt der Verlauf eine durchgängige Krümmung auf. Die eingezeichneten Tafelgeraden in Rot verdeutlichen dies. Die resultierenden Ergebnisse für die Austauschstromdichte sowie den Durchtrittsfaktor weichen signifikant voneinander ab.

Da keine eindeutige Gerade angelegt werden kann, ohne größere Anteile der Messkurve in geringen oder hohen Überspannungen zu vernachlässigen, und zwei Tafelgeraden nicht den Mechanismus der Auflösung widerspiegeln, werden diese Ansätze in den eigenen Messungen nicht weiter verfolgt.

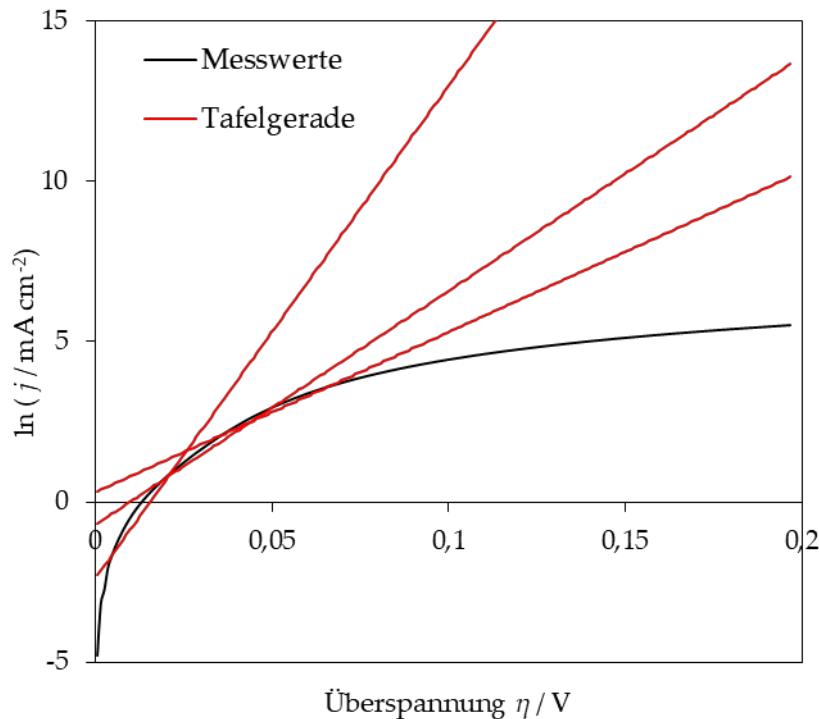


Abbildung 14: Gemessene Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für das anodische Verhalten von Zink in einem Elektrolyten mit 30 Gew.% KOH und 1 Gew.% ZnO bei 20 °C und Vergleich mit verschiedenen Tafelgeraden

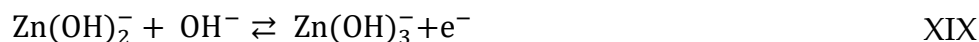
Jedoch kann die Kinetik auch über die bereits vorgestellte Butler-Volmer Kinetik beschrieben werden. Ein möglicher Lösungsansatz ist die gekoppelte Butler-Volmer-Gleichung, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben. Diese ermöglicht die präzise Beschreibung der Kinetik, um so die an der Elektrode ablaufenden Prozesse zu verstehen und somit auch ein Scale-Up für zukünftige Batteriesysteme zu ermöglichen. Für diese Beschreibung der elektrochemischen Kinetik werden die Austauschstromdichte sowie die zugehörigen Aktivierungsenergien und die Transferkoeffizienten benötigt, da diese Parameter die individuellen Prozesse an der Oberfläche der Elektrode entsprechend einer Reaktionskinetik beschreiben.

Anhand der in Kapitel 4 vorgestellten Messmethoden werden die Ergebnisse aus der *Linearen Voltammetrie* ausgewertet und im Anschluss daran mit Ergebnissen aus der *Elektrochemischen Impedanzspektroskopie* verglichen. Um den Datensatz zu vervollständigen, soll dieser sowohl Temperatur- wie auch Konzentrationsvariation für Kaliumhydroxid und Zinkoxid beinhalten.

### 5.1. Literaturdaten

Verschiedene Arbeitsgruppen beschäftigten sich bereits mit der Kinetik der Zinkauflösung. Diese kamen jedoch für den Ablauf der Reaktion sowie bei der Bestimmung der kinetischen Parameter zu unterschiedlichen Ergebnissen, welche bisher kein einheitliches Bild ergeben. Die Literaturdaten sollen vor allem dazu genutzt werden, den bisherigen Stand der Beschreibung der Kinetik aufzuarbeiten und einen Ansatz für die Zinkkinetik zu entwickeln, welcher die Theorien miteinander verbindet.

Bockris *et al.* [12] schlugen vor, vier Schritte für die Auflösung zu formulieren, wobei zwei davon rein chemisch ablaufende Schritte sind und zwei einzelne Elektronenübertragungsschritte stattfinden.



Ein weiterer Vorschlag über den Ablauf der Reaktion, welcher sich auf die These von adsorbierten Spezies an der Zinkoberfläche stützt, wurde von Mokaddem *et al.* [59] publiziert. Nachgelagert zu den elektrochemischen Schritten findet hier die Bildung des Zinkats als reine chemische Reaktion statt. Bockris *et al.* [12] bestimmten Tafelgeraden an einer rotierenden Scheibenelektrode. Ihre Ergebnisse zeigten eine Unabhängigkeit der Steigung der Geraden sowie des Transferkoeffizienten von der Zusammensetzung der Lösung.





Muralidharan *et al.* [58] geben für die chemischen und elektrochemischen Schritte eine Reihe von möglichen Intermediaten an, welche sich je nach angenommenen Reaktionsmechanismus bilden können. Dabei unterscheiden sie zwischen den Reaktionsmechanismen für eine stationäre Reaktion sowie für instationäre Prozesse.

Alle Arbeitsgruppen nehmen jedoch übereinstimmend an, dass die Elektronenübertragung in zwei aufeinander folgenden Schritten stattfindet. Dabei bildet sich immer ein monovalentes Intermediat, welches dann im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt weiter reagiert. Die verschiedenen monovalenten Intermediate sind in Abbildung 15 dargestellt.

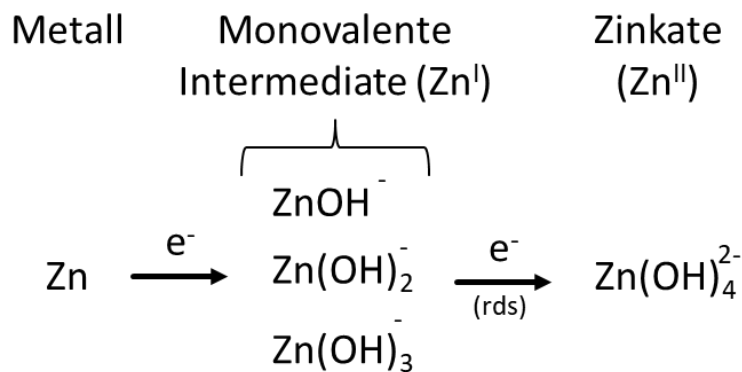


Abbildung 15: Schematische Darstellung der konsekutiven Elektronenübertragungsschritte mit den möglichen Intermediaten [60].

Um die Angaben zum Ablauf der Reaktion vereinheitlicht darzustellen, wurde von Cachet *et al.* [13, 53] vorgeschlagen, ausschließlich den konsekutiven Elektronenübergang mittels vereinfachter Reaktionsgleichungen zu beschreiben.



Dieser vereinfachte Ansatz bietet die Möglichkeit, die reinen Elektronenübertragungsschritte zu betrachten, ohne dabei auf den genauen Ablauf weiterer chemischer Reaktionen oder Adsorptionsprozesse einzugehen.

Hampson *et al.* [61] bestimmten mit ihrem Versuchsaufbau eine anodische Tafelsteigung und leiteten daraus den Transferkoeffizienten sowie die Austauschstromdichte der Reaktion in einer 7M KOH her. In den gezeigten Experimenten wurde der Elektrolyt nicht gerührt. Durch eine stetige Änderung des Potentials kann von instationären Messungen ausgegangen werden.

Bockris *et al.* [12] bestimmten Tafelgeraden an einer rotierenden Scheibenelektrode. Ihre Ergebnisse zeigten eine Unabhängigkeit der Steigung der Geraden sowie des Transferkoeffizienten von der Zusammensetzung der Lösung, jedoch war die Konzentration der Lauge deutlich geringer als die von Hampson *et al.* benutzte (1-3M).

Muralidharan *et al.* [58] bestimmten Tafelsteigungen für den stationären und instationären Fall und kamen zu dem Ergebnis, dass durch die unterschiedlichen Steigungen auch unterschiedliche Mechanismen in der Zinkauflösung vorliegen müssen.

Cachet *et al.* [13, 53] ermittelten in ihren Messungen zu deutlich geringeren Austauschstromdichten. Sie bestimmten diese anhand des gegebenen vereinfachten Mechanismus über Impedanzmessungen, wobei sie ein Porensystem annahmen, welches sich auf der Oberfläche des Zinks bildet und aus dem Intermediat als Reaktionspartner sowie Zinkoxid besteht. .

Tabelle 3 (S. 58) fasst die Ergebnisse anschaulich zusammen. Es ist wichtig zu beachten, dass zwischen stationären und instationären Methoden unterschieden wird. Auch sind die Konzentrationen der Laugen stark unterschiedlich. Zudem wurden gleichermaßen NaOH und KOH eingesetzt. Die Messmethoden reichen hierbei über Tafelauftragungen bis hin zur Auswertung von Impedanzspektren.

Beim direkten Vergleich der Literaturdaten zeigt sich die starke Divergenz der Ergebnisse. Für die Austauschstromdichte liegt der ermittelte Bereich zwischen 1 und 238 mA/cm<sup>2</sup> (der von Chang *et al.* [62, 63] errechnete Wert von bis zu 2·10<sup>5</sup> mA/cm<sup>2</sup> liegt weit außerhalb des realistischen Bereichs und wird daher hier nicht weiter betrachtet). Dieser immense Unterschied ist nur dadurch erklärbar, dass sich die Auftragung der Tafelsteigung in das  $\ln(i)/\eta$  Diagramm durch die zwei-Elektronen-Übertragung als schwierig gestaltet. Hierzu stellte Vetter [14 S. 129] die These auf, dass bei einem konsekutiven Elektronenübertragungsschritt das Anpassen einer einzelnen Tafelgeraden an die Messergebnisse zu falschen Ergebnissen führt.

Aufgezeigt wird dies in Abbildung 16, in der eine aufgenommene Kennlinie für Zink bei Raumtemperatur mit einer 30 %igen KOH mit den Tafelgeraden aus Tabelle 3 verglichen wird. Zum einen wird nochmals die deutliche Diskrepanz der Literaturstellen gezeigt, zum anderen jedoch auch, dass die Steigungen der jeweiligen Tafelgeraden sich alle an die Steigung der Messkurve anpassen lassen. Weitere Geraden lassen sich einfügen, jedoch ist durch das Fehlen einer Austauschstromdichte der Ursprung der Geraden nicht bekannt.

Vetter [14] zeigte zudem, dass Systeme mit einem konsekutiven Elektronenübergang durch ein typisches Abknicken der Kurve gekennzeichnet sind. Daher scheint die Tafelsteigung für ein solches System nicht geeignet zu sein und wird daher in der Folge auch nicht für die Bestimmung der Durchtrittsströmdichte verwendet. Eine einzelne Gerade muss in diesem Fall in ein gewisses Potentialfenster gesetzt werden, welches jedoch bei den angegebenen Literaturstellen stark unterschiedlich ist. Dies zeigt sich auch in den Werten der Tafelsteigung, welche in der Literatur mit 10 - 110 mV dec<sup>-1</sup> angegeben werden. Die gezeigten Literaturstellen geben teilweise nicht an, in welchem Spannungsbereich die Tafelsteigung bestimmt wurden. Als weiterer Faktor wird in einigen Literaturstellen ein Transferkoeffizient angegeben,



welcher zwischen 0,5 und 1,6 liegt. Auch hier zeigt sich die große Spannweite der gemessenen Werte.

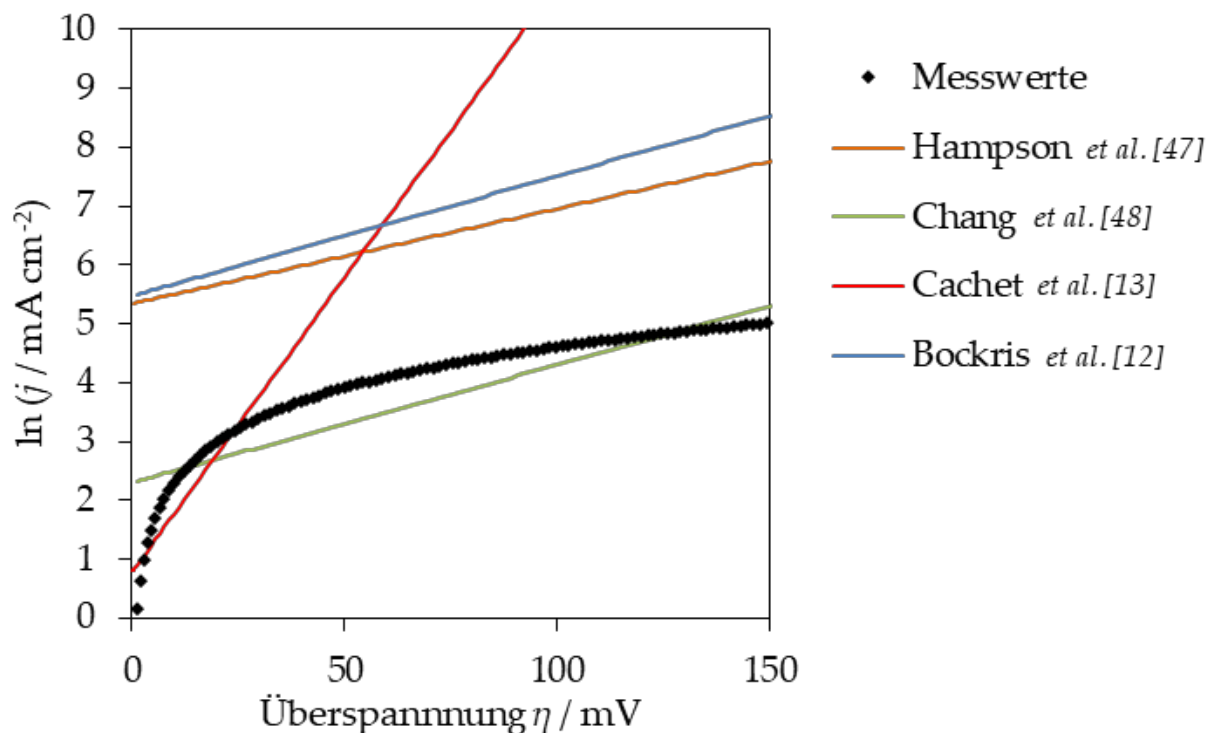


Abbildung 16: Verschiedene Tafelgeraden aus der Literatur (vgl. Tabelle 3) als Vergleich mit gemessenen Werten in einer 30 Gew.%igen KOH mit 1 Gew.% ZnO bei 20 °C zur Veranschaulichung der Abweichung der Tafelsteigungen.

Die Literaturdaten geben somit kein einheitliches Bild der Zinkauflösung wieder, jedoch konnte herausgearbeitet werden, dass bei allen Ansätzen von einem konsekutiven Elektronenübergang ausgegangen wird. Daher erscheint der Ansatz über eine gekoppelte Butler-Volmer-Gleichung sinnvoll, da hier die Durchtrittsreaktionen der beiden Teilschritte einzeln untersucht und beschrieben werden können.

Tabelle 3: kinetischen Parameter aus bekannten Literaturstellen nach Erscheinungsjahr geordnet.

Quelle	Erscheinungsjahr	Elektrolyt- konzentration	Transfer Koeffizient $\alpha$	Anodische Tafel- steigung $b$	Austauschstromdichte $j_0$
		mol·L <sup>-1</sup>	-	mV·dec <sup>-1</sup>	mA·cm <sup>-2</sup>
Farr and Hampson	[64]	1968	NaOH 1 – 3	-	1,21 – 1,26
Hampson and Herdman	[61]	1970	KOH 7	62	209
Boden <i>et al.</i>	[65]	1971	-	30	-
Bockris <i>et al.</i>	[12]	1972	1,3 ± 0,35	49 ± 13	238
Despic <i>et al.</i>	[66]	1976	-	53,8 – 75,6	1,0 – 7,1
Muralidharan <i>et al.</i>	[58]	1978	-	90 ± 20	-
			-	50 ± 10	-
Chang <i>et al.</i>	[62, 63]	1984/85	1,3 – 1,5	30 – 70	10 – 2·10 <sup>5</sup>
Cachet <i>et al.</i>	[13, 53]	1992	-	10	2,2
Armstrong <i>et al.</i>	[67]	1996	-	42 ± 5	-

## 5.2. Modell zur aktiven Zinkauflösung

Zwar sind die Ergebnisse der Arbeitsgruppen zur aktiven Zinkauflösung sehr unterschiedlich, dennoch ist es Konsens, dass die Elektronenübertragung in zwei konsekutiven Schritten abläuft. In einem ersten Schritt bildet sich ein Intermediat, welches in einem zweiten Schritt zum löslichen Endprodukt weiterreagiert. Dabei wird der erste Schritt als der schneller ablaufende beschrieben.

Der Ablauf der Reaktion an einer frischen Elektrode kann also je nach Potential und Zeit wie folgt beschrieben werden:

1. Bei geringen Potentialen und den daraus folgenden geringen Stromdichten ist der Abtransport der Zinkate durch Diffusion noch annähernd gleich den gebildeten Ionen, sodass das Zink sich in zwei hintereinander ablaufenden Schritten auflöst.
2. Bei höheren Potentialen zeigt sich, dass der zweite Schritt deutlich langsamer ist, indem sich auf der Oberfläche der Elektrode eine Schicht aus dem Zwischenprodukt bildet.
3. Bei weiter steigenden Potentialen befinden sich Schichtaufbau und Schichtabbau in einem stationären Zustand mit der Reaktion des Zinks, da durch die Schichtbildung die Ionen erst durch diese diffundieren müssen. Somit kann sich die Zinkatschicht in gleichem Maße auflösen, wie sie gebildet wird.

Diese zwangsläufige Anreicherung einer  $\text{Zn}^{\text{I}}$  Spezies an der Oberfläche der Elektrode wird von Cachet *et al.* [53, 68] als poröse Struktur beschrieben. Mit zunehmender Oberflächenbedeckung wird die Diffusion der Reaktanden zur reinen Zinkoberfläche erschwert, sodass sich ein stationärer Zustand zwischen den beiden Teilreaktionen einstellt.

Orazem und Tribolett [57 S. 173–175] stellten ein Modell auf, welches eine solche elektrochemische Reaktion in zwei Schritten betrachtet. In diesem ist die Reaktion potentialabhängig und es bildet sich durch den Zwischenschritt eine adsorbierte Schicht an der Oberfläche der Elektrode. Dies ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Aus dem Metall Zn wird das Intermediat  $\text{Zn}^{\text{I}}$  gebildet, welches durch Adsorption an der Oberfläche angelagert wird. In einem zweiten Schritt reagiert dies zu  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und kann durch Diffusion in den Kern der Lösung transportiert werden.

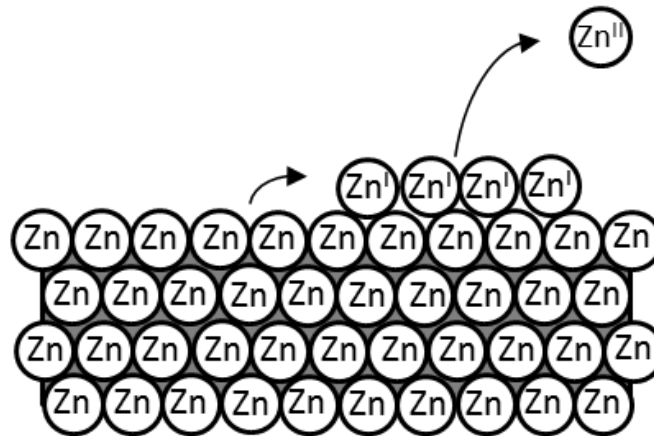


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Zinkauflösung in zwei Schritten über die adsorbierte  $\text{Zn}^{\text{I}}$ -Spezies nach Orazem *et al.* [57 S. 171–176].

Anhand des gezeigten Schemas wird klar, dass die erste Reaktion durch eine Bedeckung der Oberfläche gehemmt wird, während die zweite Reaktion mit zunehmender Bedeckung vermehrt auftreten kann. Im stationären Zustand laufen beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ab. Dies hat zu Folge, dass der durch das System fließende Gesamtstrom zu gleichen Teilen aus den Teilreaktionen XXV und XXVI bestimmt wird:

$$j = j_1 + j_2 \quad 5.1$$

Aus den Reaktionsgleichungen (XXV) und (XXVI), den Erkenntnissen von Bockris *et al.* [12] und dem vorgestellten Modell können folgende Annahmen für die Kinetik der Zinkauflösung formuliert werden:

- Die Geschwindigkeitskonstante (Austauschstromdichte) der Reaktion  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{\text{I}}$  ist größer als die der Folgereaktion  $\text{Zn}^{\text{I}} \rightarrow \text{Zn}^{\text{II}}$ .
- Der stationäre Zustand für die aktive Zinkauflösung wird durch die Bildung des Zwischenprodukts auf der Oberfläche erreicht.
- Die Oberflächenbedeckung kann mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben werden [57].
- Die Reaktionen verlaufen dem Schema nach hintereinander, finden jedoch im stationären Zustand gleichzeitig statt.
- Die Reaktionen führen nicht zu einer Passivierung der Elektrode, da die von Bockelmann *et al.* eingeführten Kriterien für eine Passivschicht des Typs II nicht erfüllt werden [4, 30].

- Weitere mögliche Reaktionen des Systems (z. B. Hydrierungsprozesse des Produkts) werden nicht weiter betrachtet.

Da die Adsorption einer Langmuir-Isotherme folgt, muss eine Gleichgewichtsoberflächenbedeckung des Zinks  $\gamma$  eingeführt werden. Zudem gilt für den stationären Zustand, dass jede der beiden Reaktionen die Hälfte der Gesamtstromdichte ausmacht. Somit lassen sich aus den genannten Annahmen sowie der Butler-Volmer-Gleichung allgemeine Gleichungen ableiten, welche die aktive Zinkauflösung beschreiben.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}j = j_1 = Fc_{red}k_{0,1}^+ \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT}\varphi\right) \cdot (1 - \gamma) - Fc_{int}k_{0,1}^- \\ \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_1)F}{RT}\varphi\right) \cdot \gamma \end{aligned} \quad 5.2$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}j = j_2 = Fc_{int}k_{0,2}^+ \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT}\varphi\right) \cdot \gamma - Fc_{ox}k_{0,2}^- \\ \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_2)F}{RT}\varphi\right) \cdot (1 - \gamma) \end{aligned} \quad 5.3$$

### 5.2.1. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der LSV

Die aufgeführten Gleichungen zur Beschreibung der Teilströme können durch die (unbekannte) Konzentration  $c_{int}$  des Zwischenprodukts sowie die Verwendung des (unbekannten) Potentials nicht direkt für eine Auswertung benutzt werden. Für das Gleichgewichtspotential gilt jedoch:

$$\begin{aligned} j_{0,1} = Fc_{red}k_{0,1}^+ \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT}\varphi_0\right) \cdot (1 - \gamma) \\ = Fc_{int}k_{0,1}^- \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_1)F}{RT}\varphi_0\right) \cdot \gamma \end{aligned} \quad 5.4$$

$$\begin{aligned} j_{0,2} = Fc_{int}k_{0,2}^+ \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT}\varphi_0\right) \cdot \gamma \\ = Fc_{int}k_{0,2}^- \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_2)F}{RT}\varphi_0\right) \cdot (1 - \gamma) \end{aligned} \quad 5.5$$

mit der Austauschstromdichte  $j_{0,i}$  der beiden möglichen Reaktionen.

Werden nun die Gleichungen 5.2 mit 5.4 und 5.3 mit 5.5 kombiniert, führt dies zu den Teilstromdichten der jeweiligen Reaktionen in Abhängigkeit von der Überspannung sowie der Austauschstromdichte.

$$1/2 j = i_{0,1} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - \frac{c_{int}}{c_{int,0}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \right] \quad 5.6$$

$$1/2 j = i_{0,2} \left[ \frac{c_{int}}{c_{int,0}} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right) \right] \quad 5.7$$

Um nun die Konzentrationen aus den Gleichungen zu eliminieren, wird Gleichung 5.6 mit  $i_{0,2} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) \right] \cdot (1-\gamma)$  multipliziert und Gleichung 5.7 mit  $i_{0,1} \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \right] \cdot \gamma$ . Zur Ermittlung Gesamtstromdichte der Reaktion werden anschließend beide Gleichungen addiert, da jede im stationären Zustand den gleichen Anteil an der Gesamtstromdichte beiträgt.

$$1/2 j \left[ i_{0,2} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) \cdot (1-\gamma) + i_{0,1} \exp\left(\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \cdot \gamma \right] = \quad 5.8$$

$$i_{0,2} \cdot i_{0,1} \cdot (1-\gamma) \cdot \gamma \cdot \left[ \exp\left(\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(2-\alpha_1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right) \right]$$

Diese Gleichung muss nun noch auf die Gesamtstromdichte umgestellt werden. Es ergibt sich eine Gleichung, welche die Stromdichte anhand der Durchtrittsströmdichte, der Transferkoeffizienten der beiden Teilreaktionen sowie des Oberflächenbedeckungsgrads darstellt.

$$j = 2 \cdot i_{0,2} \cdot i_{0,1} \cdot (1-\gamma) \cdot \gamma \cdot \frac{[\exp(a) - \exp(b)]}{[i_{0,2} \exp(c) \cdot (1-\gamma) + i_{0,1} \exp(d) \cdot \gamma]} \quad 5.9$$

Mit den Faktoren

$$a = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F}{RT} \eta \quad 5.10$$

$$b = -\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)F}{RT}\eta \quad 5.11$$

$$c = \frac{\alpha_2 F}{RT}\eta \quad 5.12$$

$$d = \frac{(1 - \alpha_1)F}{RT}\eta \quad 5.13$$

Mit dieser Gleichung kann die Kinetik der Zinkauflösung der elektronenübertragenden Teilschritte mit den vorgestellten Annahmen beschrieben werden.

### 5.2.2. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der EIS

Für die Auswertung der Impedanzspektren muss eine Frequenzantwort zur Ermittlung des Durchtrittswiderstands entwickelt werden. Der kinetische Ansatz über die beiden konsekutiven Reaktionen nach den aufgestellten Butler-Volmer-Gleichungen bleibt bestehen. Diese einzelnen Reaktionen können, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, durch die Parallelschaltung eines Kondensators für die Doppelschicht sowie eines Durchtrittswiderstands dargestellt werden.

Die Verschaltung der beiden Schritte hintereinander führt zu einer Reihenschaltung, wie sie üblicherweise angewendet wird, um eine vollständige Bruttoreaktion mit zwei konsekutiven Reaktionen einer Zelle darzustellen. Im stationären Zustand laufen beiden Reaktionen gleichzeitig mit gleich großer Reaktionsgeschwindigkeit ab, was in einem Ersatzschaltbild zu einer Parallelschaltung dieser zwei Reaktionselemente führt.

Da in der Impedanzspektroskopie ein Gleichstrom mit einer Wechselstromfrequenz überlagert wird, ist in der Herleitung der Gleichung der Gleichstrom durch “-” repräsentiert, der Wechselstrom durch “~”. Um die reine Kinetik der Reaktion messen zu können, wird zudem bei sehr geringen Überspannungen gearbeitet, sodass  $F/RT \gg \eta$  gilt. Im Bereich dieser geringen Überspannungen ist die Rückreaktion zu vernachlässigen und es gilt mit  $b_k = \frac{\alpha_k F}{RT}$  und  $K_k = F c_k k_{0,k}^+$ :

$$j_1 = K_1 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \varphi\right) \cdot (1 - \gamma) \quad 5.14$$

$$j_2 = K_2 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 \mathbf{F}}{RT} \varphi\right) \cdot \gamma \quad 5.15$$

Diese Gleichungen lassen sich zu den Reaktionswiderständen des Gleichstromanteils umformen und es folgt:

$$R_{t,1} = [K_1 \cdot b_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) \cdot (1 - \bar{\gamma})]^{-1} \quad 5.16$$

$$R_{t,2} = [K_2 \cdot b_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}) \cdot \bar{\gamma}]^{-1}. \quad 5.17$$

Der gemessene Wechselstrom der Einzelreaktionen setzt sich aus dem Gleichstromanteil sowie dem reinen Anteil des Wechselstroms zusammen

$$\tilde{i}_1 = R_{t,1}^{-1} \cdot \tilde{\varphi} - K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) \cdot \gamma \quad 5.18$$

$$\tilde{i}_2 = R_{t,2}^{-1} \cdot \tilde{\varphi} - K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}) \cdot \gamma. \quad 5.19$$

Die Gesamtstromdichte der Reaktion ergibt sich somit zu

$$\tilde{i} = \tilde{i}_1 + \tilde{i}_2. \quad 5.20$$

Die Änderung der Oberflächenbedeckung folgt nach [57 S. 173] einer Langmuir-Isotherme und ist eine Funktion der beiden Stromdichten

$$\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{i_1}{\mathbf{F}} - \frac{i_2}{\mathbf{F}} \quad 5.21$$

wobei  $\Gamma$  die maximale Oberflächenbedeckung darstellt.

Durch Differentiation folgt aus den Gleichungen 5.20 und 5.21

$$\begin{aligned} \Gamma \mathbf{F} j \omega \tilde{\gamma} = & (R_{t,1}^{-1} - R_{t,2}^{-1}) \tilde{\varphi} \\ & - (K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) + K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi})) \tilde{\gamma} \end{aligned} \quad 5.22$$

durch die der Anteil der oszillierenden Oberflächenbedeckung durch

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} = & [(R_{t,1}^{-1} - R_{t,2}^{-1}) / \Gamma \mathbf{F} j \omega + (K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) + K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}))] \tilde{\varphi} \end{aligned} \quad 5.23$$

beschrieben wird.

Durch die Definition der Impedanz

$$Z^{-1} = \tilde{i} / \tilde{\varphi} \quad 5.24$$



folgt die Impedanz der Gesamtreaktion

$$Z^{-1} = R_t^{-1} + \frac{\left( (K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}) - K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi})) \cdot (R_{t,1}^{-1} - R_{t,2}^{-1}) \right)}{\left( \Gamma \cdot F \cdot j\omega + (K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) + K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi})) \right)}, \quad 5.25$$

wobei

$$R_t^{-1} = R_{t,1}^{-1} + R_{t,2}^{-1}. \quad 5.26$$

Durch Substitution kann Gleichung 5.25 nun vereinfacht werden.

$$A = (K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}) - K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi})) \cdot (R_{t,1}^{-1} - R_{t,2}^{-1}) \quad 5.27$$

$$B = K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \bar{\varphi}) + K_2 \cdot \exp(b_2 \cdot \bar{\varphi}) / \Gamma F \quad 5.28$$

Aus der gezeigten Übertragungsfunktion kann ein Ersatzschaltbild für die Zinkauflösung entwickelt werden. Der grau hinterlegte Teil in Abbildung 18 entspricht der reinen Kinetik der Reaktion. Der vorgeschaltete Widerstand  $R_e$  zeigt den Widerstand des Elektrolyten, der Kondensator  $C_{cell}$  ist ein Fehlerausgleichsterm für eventuell auftretende kapazitive Messfehler, welche in den Messungen herausgerechnet werden müssen, um die reine Reaktion betrachten zu können. Das kinetische Ersatzschaltbild selbst besteht aus dem Widerstand  $R_t$ , welcher aus einer Parallelschaltung der beiden Teilreaktionswiderstände besteht. Der Kondensator der Doppelschicht ist hier mit einem weiteren Widerstand  $R$  parallelgeschaltet, welcher den Schichtwiderstand mit in die Gleichung integriert (Gleichungen 5.27, 5.28).

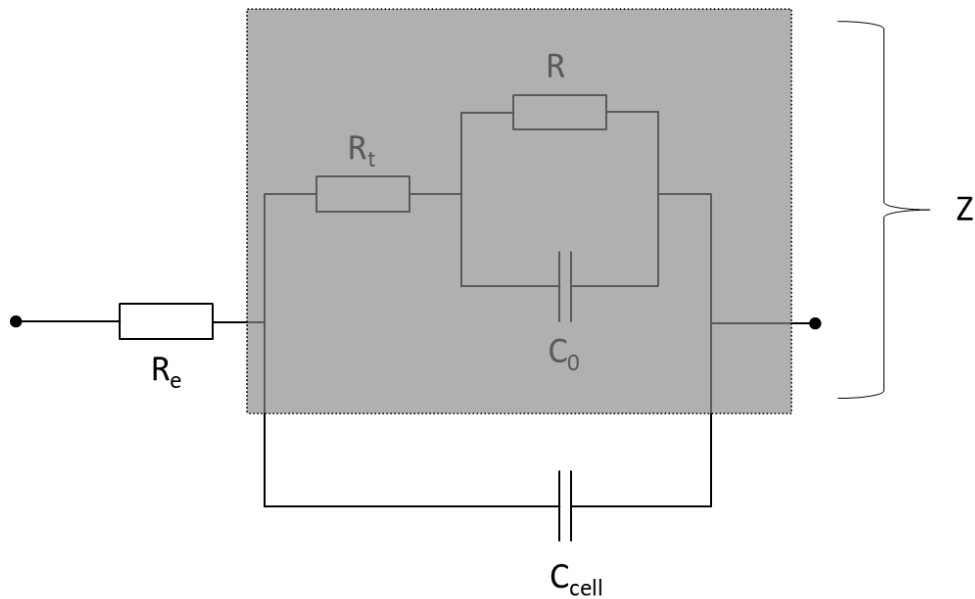


Abbildung 18: Ersatzschaltbild für die Auflösung des Zinks mit einem Vorwiderstand, der Kapazität der Zelle sowie dem eigentlichen Reaktionsteil mit der Gesamtimpedanz  $Z$ .

Diese Integration führt zur Gleichung, die zur Beschreibung der Impedanzantwort dient:

$$Z^{-1} = R_t^{-1} + \frac{A}{j\omega + B} \quad 5.29$$

Die Austauschstromdichte der beiden Reaktionen kann dann über die einzelnen Reaktionswiderstände der Reaktionen  $k$  erhalten werden

$$j_{0,k} = \frac{RT}{F R_k} \quad 5.30$$

### 5.3. Aufbau der Messzelle und Versuchsplanung

Die Kinetik wird mit einer eigens hierfür entwickelten rotierenden Scheibenelektrode gemessen. Die Elektrode ist kreisförmig mit einer aktiven Fläche von  $0,173 \text{ cm}^2$ . Vermessen wird diese an einem Rotator<sup>1</sup> zur definierten Einstellung der Strömungsverhältnisse in verschiedenen Kaliumhydroxyd-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen.

<sup>1</sup> Rotator AFCPRB der Firma Pine Instrument Company

In Abbildung 19 ist der Aufbau der Elektrode dargestellt. Die Hülle wird aus Teflon gefertigt und besitzt einen Durchmesser von 12 mm. In den oberen Teil wird eine Messinghülse mit innenliegendem Gewinde eingepresst, welche den elektrischen Kontakt zum Messgerät herstellt. In den unteren Teil wird die Zinkprobe eingepresst, wobei diese zur zusätzlichen Dichtung verklebt wird<sup>2</sup>. Der Kontakt zwischen Zink und Messing wird über eine Feder zwischen den beiden Metallen gewährleistet. Dies hat den Vorteil, dass sich beide Hülsen passgenau in die PTFE-Form bringen lassen und der elektrische Kontakt zu jedem Zeitpunkt gewährleistet ist.

Als Referenzelektrode wird eine *RHE*<sup>3</sup> verwendet.

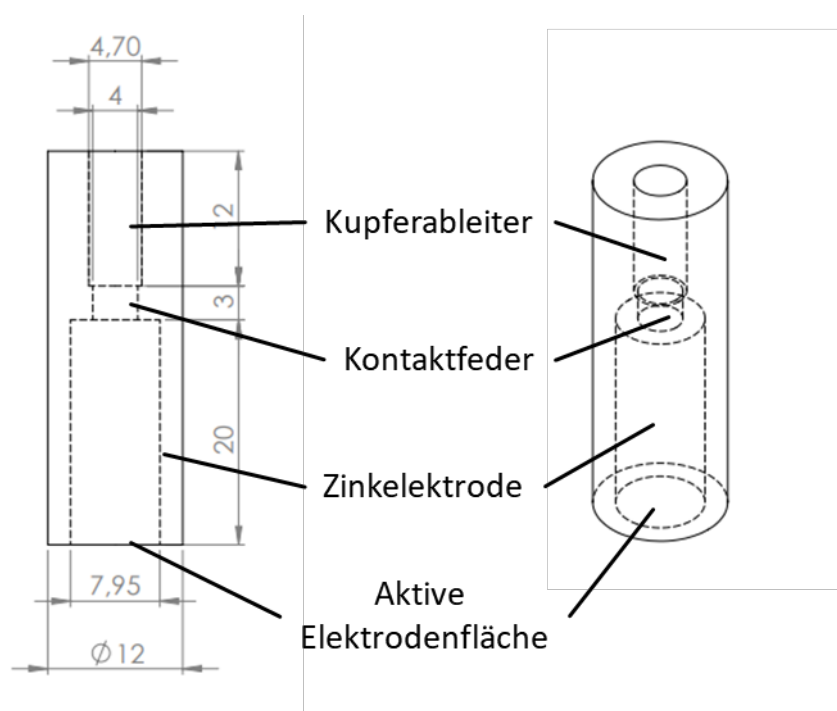


Abbildung 19: Aufbau der RDE für die Verwendung als rotierende Scheibenelektrode mit PTFE-Mantel, Stromabnehmer, Kontaktfeder und Zinkstift

Da die kinetischen Parameter einem allgemeingültigen Ansatz zur Beschreibung der Kinetik dienen sollen, erfolgen Messungen bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen mit verschiedenen Zusätzen an ZnO. Dabei werden verschiedene Temperaturen eingestellt, um die Temperaturabhängigkeit der Parameter ermitteln zu

<sup>2</sup> Acryfix 1R0192 PMMA

<sup>3</sup> Hydroflex® der Firma Gaskatel

können. Tabelle 4 zeigt den ausgewählten Bereich, in dem systematische Messungen erfolgen.

*Tabelle 4: Versuchsparameter bei den Kinetikmessungen.*

Versuchsgröße	Parameterbereich
KOH-Konzentration	20-40 Gew. %
ZnO-Konzentration	0-3 Gew. %
Temperatur	5-50 °C

### 5.4. Nachweis der ungehemmten Durchtrittsreaktion

Um die Kinetik einer Reaktion experimentell bestimmen zu können, muss sichergestellt werden, dass weitere Einflüsse, wie z.B. der Stofftransport oder auch Nebenreaktionen, auf die Messung soweit minimiert sind, dass deren Einfluss vernachlässigbar ist. Für eine ungehemmte Durchtrittsreaktion stellt Vetter [14 S. 99–113] folgende Kriterien auf:

- Das Potential folgt der Nernst-Gleichung (3.24).
- Das Potential ist im ruhenden System nicht abhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode.
- Das Ruhepotential ist unabhängig vom Elektrodenzustand.
- Die Reaktion muss rein kinetisch kontrolliert sein.

Das Potential des Zinksystems folgt, wie in Abbildung 20 dargestellt wird, der Nernst-Gleichung (3.24) und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

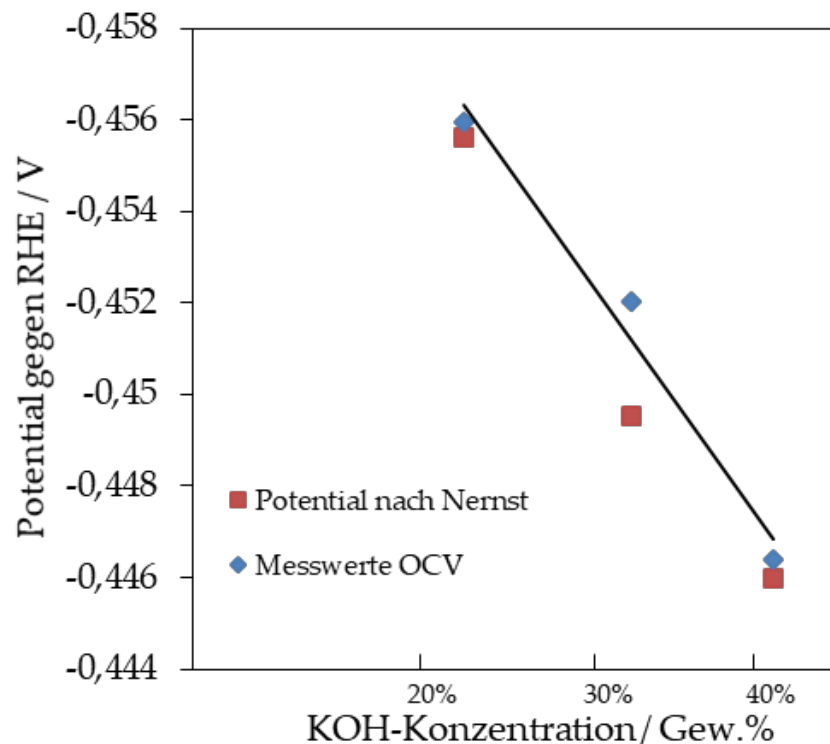


Abbildung 20: Potential des Zinks gegen die RHE in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration bei 20 °C im Vergleich mit den theoretischen Werten nach der Nernst-Gleichung.

Abbildung 21 (links) zeigt, dass das Ruhepotential nicht von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängt. Die zu erkennenden Schwankungen sind messbedingt und betragen lediglich  $\pm 2$  mV. In Abbildung 21 (rechts) ist die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Geschwindigkeit des Rotators gezeigt. Die Zunahme der Grenzstromdichte mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit ist deutlich zu erkennen. Somit ist die Reaktion im Bereich hoher Stromdichten nicht mehr kinetisch kontrolliert, die Diffusion überlagert den Prozess. Im Bereich niedriger Überspannungen bis ca. 60 mV überlagern sich die Kurven, was wiederum für eine rein kinetisch kontrollierte Reaktion spricht. Die Kinetik der Reaktion kann also nur im Überspannungsbereich zwischen 0 - 60 mV ermittelt werden. Da, wie in Kapitel 3 erläutert, auch Ohm'sche Verluste das System beeinflussen, ist es daher notwendig, den Messbereich der Kinetik im Bereich geringerer Überspannungen anzusetzen. Für die Auswertung wurde daher der Bereich von 0 mV – 50 mV ausgewählt.

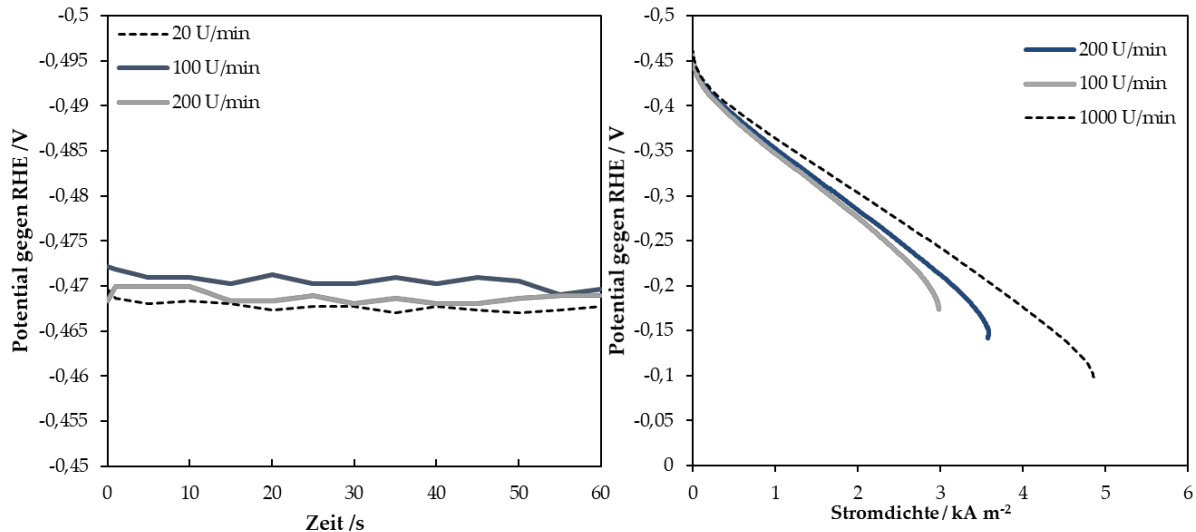


Abbildung 21: links: OCV bei 20, 100 und 200 U/min. bei 20 °C in 20 Gew.%iger KOH, rechts: Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit.

Die Bedingung der Unabhängigkeit des Potentials vom Zustand der Elektrode ist für Zink nicht in jedem Fall gegeben, wie von Bockelmann *et al.* [29] im Zusammenhang mit der Passivierung des Zink ausführlich zusammengefasst wurde. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, kann sich auf Zink durch die Entladung eine Passivschicht bilden, welche einen Einfluss auf das Potential haben kann. Die durchgeführten Experimente zeigten jedoch durchgehend ein konstantes Potential, sodass von einem stationären Zustand ausgegangen wird. Dies lässt den Schluss zu, dass keine Passivierung auf der Elektrodenoberfläche vorliegt.

Die Messungen der Zinkkinetik kann also durch den Nachweis der ungehemmten Durchtrittsreaktion an der rotierenden Scheibenelektrode erfolgen.

### 5.5. Kinetikmessung durch LSV

Mit Gleichung 5.9

$$j = 2 \cdot i_{0,2} \cdot i_{0,1} \cdot (1 - \gamma) \cdot \frac{[\exp(a) - \exp(b)]}{[i_{0,2} \exp(c) \cdot (1 - \gamma) + i_{0,1} \exp(d) \cdot \gamma]}$$

werden die fünf unbekannten Parameter (Oberflächenbedeckung, zwei Durchtrittsfaktoren, zwei Austauschstromdichten) an die Messwerte über den *GRG non-linear solver* angepasst (siehe Anhang 10.5). In einer ersten Auswertung zeigte sich, dass die Oberflächenbedeckung sowie die Transferkoeffizienten der beiden

Teilreaktionen nahezu unabhängig von der Temperatur sind. Aus diesem Grund wird ein Mittelwert für diese drei Parameter gebildet, welcher für den gesamten Temperaturbereich eine Gültigkeit besitzt. Grafisch ist dies in Abbildung 22 dargestellt. Die Anpassung wird daraufhin mit den fixierten Parametern wiederholt, sodass als Variablen nur die beiden Austauschstromdichten bleiben. In Tabelle 5 werden die dabei bestimmten Mittelwerte dargestellt. Wichtig ist hier vor allem der große Unterschied in den beiden Transferkoeffizienten, welcher für einen deutlichen Unterschied in den Reaktionsmechanismen spricht. Die Standardabweichung für den zweiten Transferkoeffizienten ist deutlich höher, wie schon aus der Streuung der Werte aus Abbildung 22 ersichtlich wird.

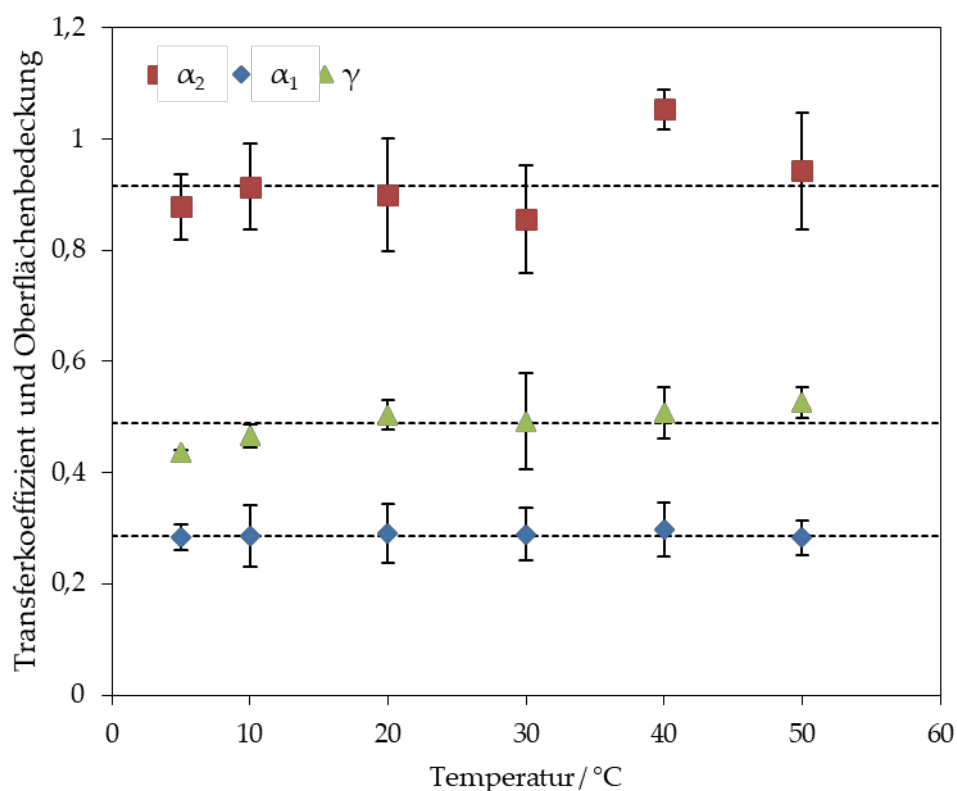


Abbildung 22: Durch Parameteranpassung bestimmte Transferkoeffizienten und Oberflächenbedeckung als Funktion der Temperatur, der Fehlerbalken gibt die Minimal- und Maximalwerte über alle gemessenen Konzentrationen an.

Tabelle 5: Mittelwerte der temperaturunabhängigen Parameter.

Messwert	Mittelwert	Standardabweichung
$\alpha_1$	0,286	0,047
$\alpha_2$	0,915	0,32
$\gamma$	0,488	0,055

Anhand von Abbildung 23 wird beispielhaft gezeigt, wie gut die Messwerte mit den Parametern wiedergegeben werden können. Für den gezeigten rein kinetischen Bereich liegen die Kurven gut übereinander. Im Bereich größerer Überspannungen weichen die Modellanpassung von den Messwerten ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei Überspannungen  $>60$  mV der rein kinetische Bereich von Ohm'schen Verlusten sowie Diffusionsprozessen deutlich überlagert wird, welche in der Butler-Volmer Kinetik nicht berücksichtigt werden. Dem Verlauf der Kurve ist zudem zu entnehmen, dass Stromdichte asymptotisch einem Grenzwert entgegenläuft, der aber bei einer reinen Kinetikmessung nicht erreicht werden kann.

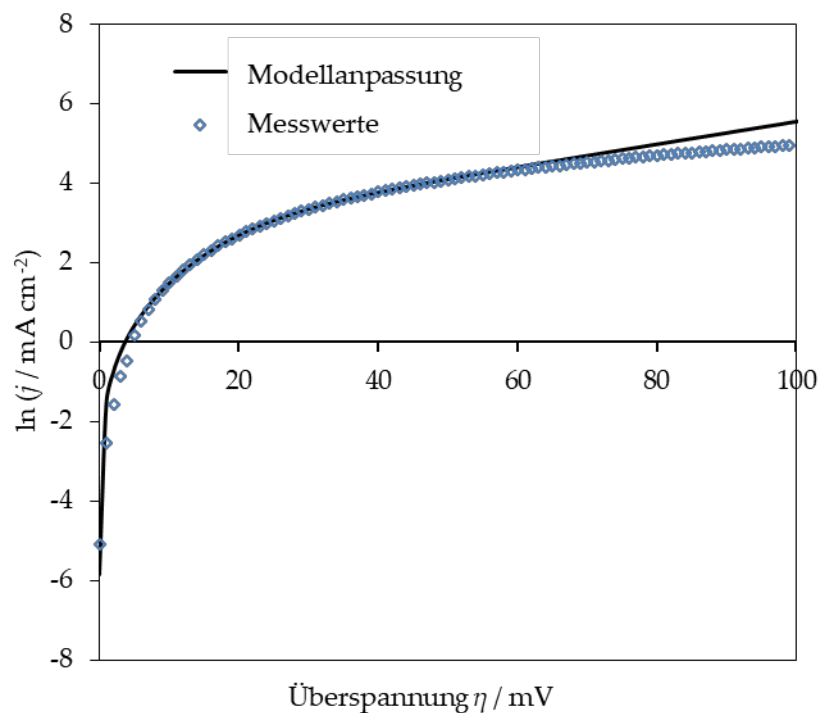


Abbildung 23: Exemplarischer Vergleich der simulierten mit den experimentellen Werten (KOH 30 Gew.%, ZnO 1 Gew.%, 20 °C).



Abbildung 24 zeigt die Austauschstromdichten der beiden Teilschritte beispielhaft für die 30 Gew.%ige KOH mit 1 Gew.% ZnO. Es wird deutlich, dass die Durchtrittsströmdichten beider Reaktionen mit steigender Temperatur zunehmen. Im gemessenen Temperaturbereich wird eine ungefähre Verdopplung beider Terme erreicht.

Zu beachten ist dabei, dass die Durchtrittsströmdichten der beiden Reaktionen stark unterschiedlich sind. Dies zeigt dass der zweite Schritt der konsekutiven Reaktionen mit einer geringeren Austauschstromdichte abläuft, wie es von Bockris *et al.* [12] angenommen wurde. Jedoch kann nicht von einem tatsächlichen geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt gesprochen werden, da die Austauschstromdichte des ersten Teilschritts nur ungefähr 8-mal so hoch wie die des zweiten Teilschritts ist.

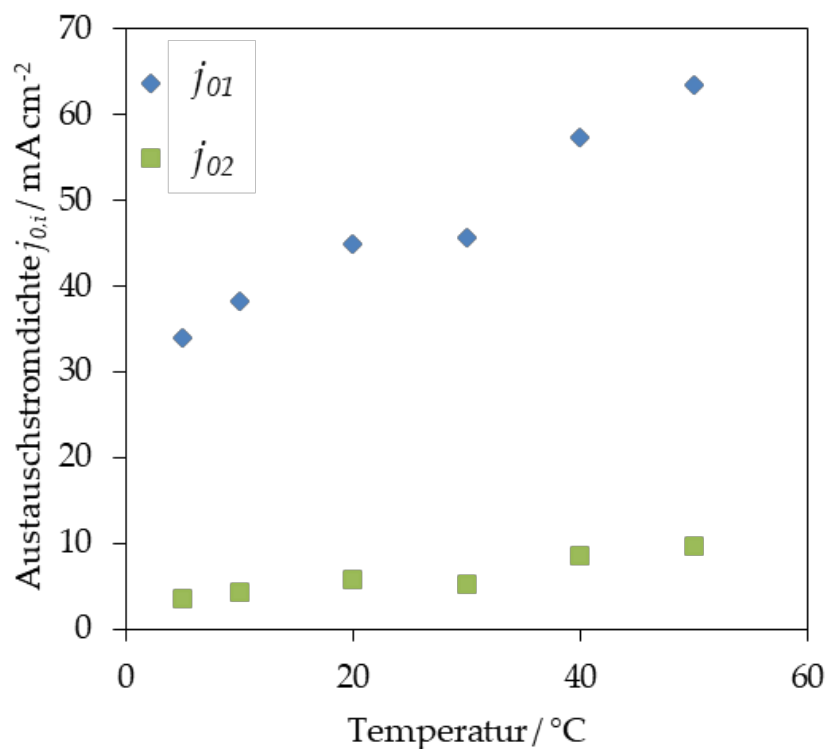


Abbildung 24: Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten der beiden Teilschritte der Zinkauflösung (30 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO) im Vergleich.

Nach der Anpassung der kinetischen Parameter lassen sich die Ergebnisse für die verschiedenen Konzentrationen miteinander vergleichen. So können weitere Schlüsse über die Kinetik der Reaktion gezogen werden. In Abbildung 25 a ist dies für die unterschiedlichen Konzentrationen der KOH bei gleichbleibender Konzentration des

Zinkoxids dargestellt. Im Gegensatz zu den von Armstrong *et al.* [67] gefundenen Werten kann aus diesen Ergebnissen keine Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration der KOH abgeleitet werden. Jedoch konnten auch Hampson *et al.* [61] den Nachweis einer Abhängigkeit der Laugenkonzentration nicht bestätigen. Für alle drei gemessenen Konzentrationen zeigt sich der gleiche Anstieg für jeweils beide Teilströme über den Temperaturbereich.

Deutlich niedrigere Konzentrationen der KOH oder auch das Verwenden einer anderen Lauge (z. B. NaOH) könnte zu einem anderen Schichtaufbau führen, sodass sich die Kinetik grundlegend ändert. Die Beeinflussung der Kinetik durch deutlich geringere Konzentrationen der KOH wurde in dieser Arbeit nicht überprüft.

In Abbildung 25 b wird die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der ZnO-Konzentration bei konstanter KOH-Konzentration gezeigt. Auch hier erkennt man, dass sich die jeweiligen Austauschstromdichten nicht voneinander unterscheiden und somit keine Abhängigkeit von der Konzentration des ZnO vorliegt. In Übereinstimmung mit Bockris *et al.* [12] konnten also auch in den hier durchgeführten Experimenten keine Einflüsse der Konzentrationen auf die Austauschstromdichten beobachtet werden.

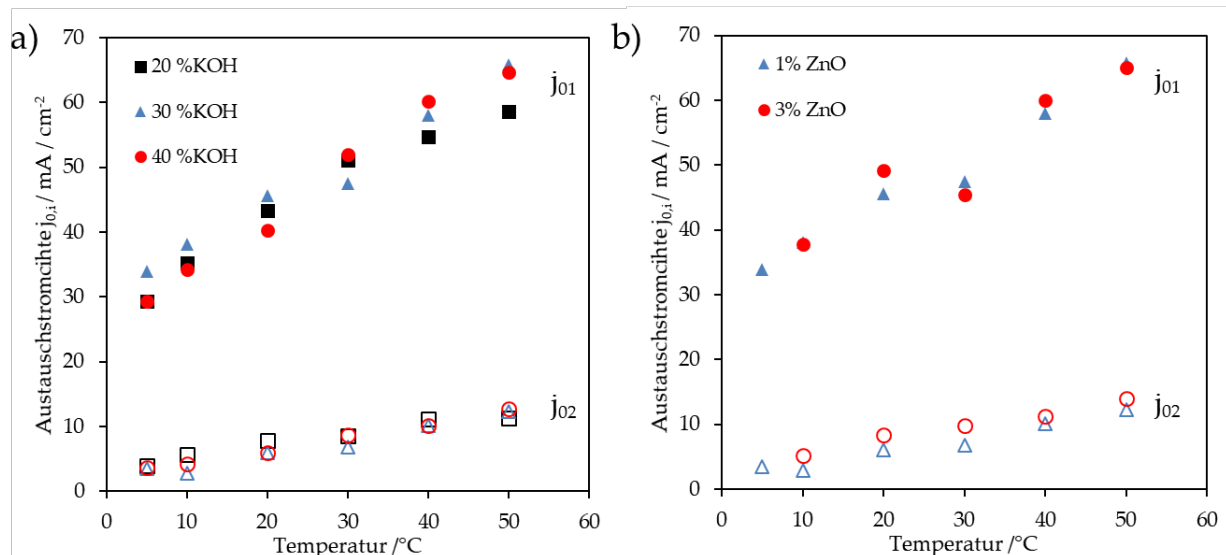


Abbildung 25: Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten bei verschiedenen Konzentrationen für KOH (a) mit 1 Gew.% ZnO sowie für 30 Gew.%ige KOH (b) mit verschiedenen ZnO-Zugaben von 1 Gew.% und 3 Gew.%.

Tabelle 6 fasst die Ergebnisse der Austauschstromdichte der LSV-Messungen für alle Konzentrationen und Temperaturen im gemessenen Bereich zusammen. Man erkennt

auch hier die Ähnlichkeit der Werte bei verschiedenen Konzentrationen für die Lauge und das Zinkoxid. Der Anstieg der Austauschstromdichte mit steigender Temperatur ist jedoch bei allen Messungen deutlich erkennbar. Messungen, welche nicht in dieses Schema passen, sind unterstrichen. Da diese jedoch nur vereinzelt auftreten, ist bei diesen Messungen von einem Messfehler oder aber auch von einem Datensatz auszugehen, bei dem die Anpassung der Werte über den *GRG non-linear solver* nicht erfolgreich war.

Die gezeigten Daten veranschaulichen, dass der gewählte Ansatz zur Beschreibung der Zinkauflösung über zwei gekoppelte Butler-Volmer-Gleichungen sehr gut die Messdaten wiedergibt. Die Anpassung über die ursprünglichen fünf Parameter ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\gamma$ ,  $i_{01}$ ,  $i_{02}$ ) wurde durch Festsetzen der Oberflächenbedeckung und der Durchtrittsfaktoren auf die beiden Durchtrittstromdichten vereinfacht. Dies war möglich, da die Parameter  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\gamma$  in der ersten Anpassung nur eine sehr geringe Abhängigkeit von Konzentrationen und Temperatur aufwiesen.

Tabelle 6: Austauschstromdichten der LSV-Messungen für den gesamten Parameterbereich.

20 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,37	35,26	43,33	51,05	54,71	58,66
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,96	5,65	7,87	8,50	11,14	11,30
20 Gew.% KOH, ges. ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,4	34,77	42,84	50,60	57,71	58,83
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	5,13	5,91	8,01	9,85	10,93	11,24
30 Gew.% KOH, 0% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	<u>10,76</u>	22,72	18,57	39,88	29,81	65,24
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	<u>4,00</u>	5,12	6,87412	7,47	9,53	11,8721
30 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	33,88	38,11	45,58	47,45	58,01	65,83
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,368	4,23	5,74	5,52	8,70	10,27
30 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	<u>54,07</u>	37,83	49,17	45,46	60,14	65,03
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	<u>28,42</u>	5,23	8,38	9,84	11,24	14,00
40 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,36	34,21	40,32	51,99	60,26	64,66
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,63	4,22	5,94	8,63	10,14	12,74
40 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	24,93	30,07	37,09	41,89	51,42	56,14
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,48	2,853	6,00	6,75	10,16	12,2

### 5.6. Kinetikmessung durch EIS

Die Durchtrittsströmdichte  $j_0$  der beiden Reaktionen wird durch die Auswertung der Impedanzspektren gewonnen. Die Impedanzspektren wurden für unterschiedliche Konzentrationen der KOH sowie des Zinkoxids bei Temperaturen zwischen 5 °C und 50 °C aufgenommen. Um die Einflüsse der Diffusion auszuschließen, wurde bei Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibenelektrode von 1000 U/min sowie einer Überspannung von 10 mV gearbeitet.

Ein typisches Impedanzspektrum von Zink ist als Nyquist-Diagramm in Abbildung 26 dargestellt. Dargestellt wird ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,4 Hz. Tiefere Frequenzen werden nicht betrachtet und auch nicht ausgewertet, da hier weitere Prozesse die Durchtrittsreaktion überlagern und somit für die Auswertung hinderlich sind. In jedem der aufgenommenen Spektren ist ein leichtes Abknicken bei 60 kHz im Halbkreis zu erkennen. Da ein einzelner Elektronenübertragungsschritt durch einen durchgehenden Halbkreis dargestellt werden würde, kann das Abknicken darauf deuten, dass es sich bei der Reaktion nicht um einen einzelnen Reaktionsschritt mit zwei übertragenen Elektronen handelt, sondern um zwei differenzierbare Teilreaktionen mit je einer Elektronenübertragung. Dies untermauert zusätzlich die aufgestellte These der konsekutiven Teilreaktionen.

Für die weiteren vorgenommenen Messungen sind die Nyquist-Diagramme im Anhang (Abbildung 51) gezeigt. Der Parameterbereich umfasst das gleiche Spektrum wie für die Messungen der LSV, also einen Temperaturbereich zwischen 5 °C und 50 °C sowie eine KOH-Konzentration zwischen 20 Gew.% und 40 Gew.% und eine Zinkoxidkonzentration zwischen 0 Gew.% und 3 Gew.%.

Die Anpassung der Parameter an die Messwerte zeigt eine gute Übereinstimmung. Besonders gut zu sehen ist dies an den in Abbildung 26 (rechts) dargestellten Bode-Diagrammen, die den imaginären und realen Anteil über der Frequenz zeigen. Über den gesamten Frequenzbereich zeigen experimentelle und berechnete Daten eine sehr gute Übereinstimmung.

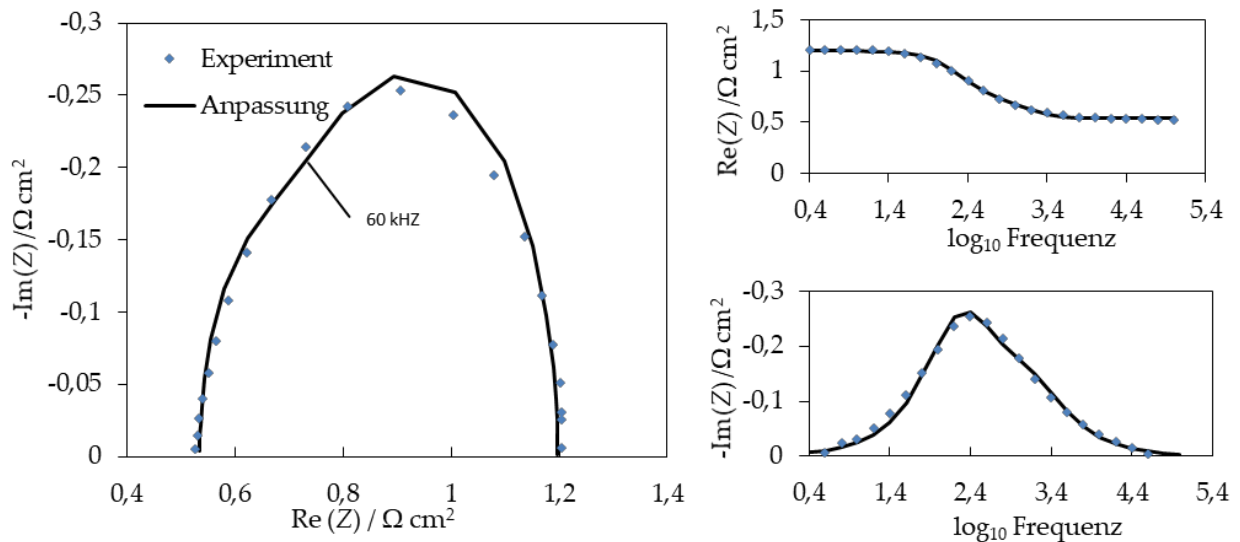


Abbildung 26: Nyquist-Diagramm (links) und Bodediagramm (rechts) für die aktive Zinkauflösung in 30 Gew.-%iger KOH mit 1 Gew. % ZnO bei 20 °C.

Die Austauschstromdichten können aus der Impedanzantwort (Gleichung 5.29) ermittelt werden. Wie in Abbildung 26 veranschaulicht ist, werden die Parameter an die realen und imaginären Anteile angepasst und anschließend in ihre jeweiligen Größen aus dem Ersatzschaltbild umgerechnet.

In Abbildung 27 ist die Auswertung für die verschiedenen KOH-Konzentrationen mit einer Zugabe von 1 Gew.% Zinkoxid gezeigt. Hier zeigt sich erneut das aus den Ergebnissen der LSV bekannte Verhalten, also ein Anstieg der Austauschstromdichten mit zunehmender Temperatur für beide Reaktionen. Dabei läuft die zweite Reaktion langsamer ab. Auch hier wird kein Einfluss der KOH-Konzentration auf die Kinetik beobachtet, was die Ergebnisse der LSV zusätzlich bestätigt.

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der *EIS*-Messungen für alle Konzentrationen und Temperaturen als Übersicht.

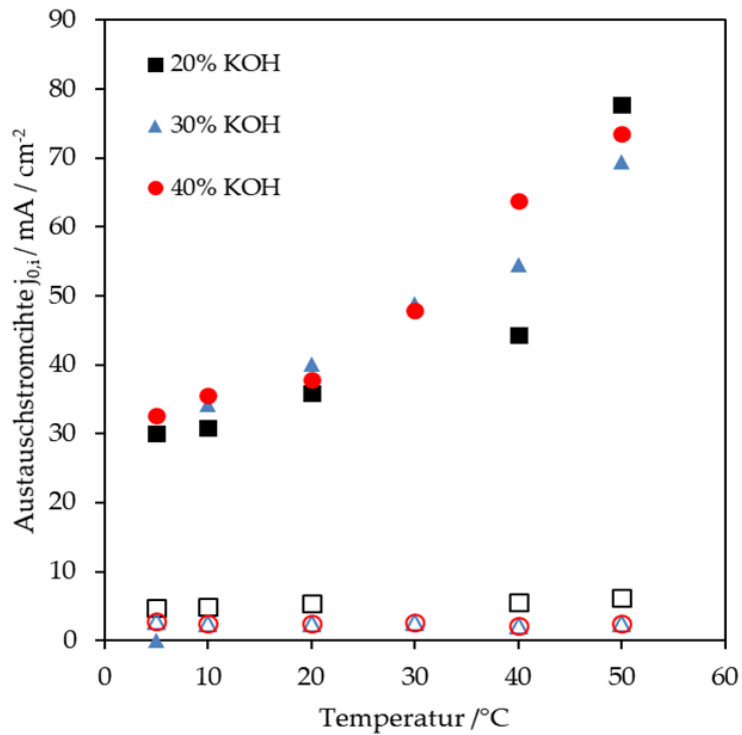


Abbildung 27: Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Temperatur ermittelt aus den Impedanzmessungen bei Variation der KOH bei konstanter ZnO-Konzentration von 1 Gew.%.

Tabelle 7: Austauschstromdichten der EIS-Messungen für den gesamten Parameterbereich.

20 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,37	35,26	43,33	51,05	54,71	58,66
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,96	5,65	7,87	8,50	11,14	11,30
20 Gew.% KOH, ges. ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,4	34,77	42,84	50,60	57,71	58,83
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	5,13	5,91	8,01	9,85	10,93	11,24
30 Gew.% KOH, 0% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	10,76	22,72	18,57	39,88	29,81	65,24
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	4,00	5,12	6,87412	7,47	9,53	11,8721
30 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	34,24	40,09	48,85	54,60	69,44	34,24
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,67	4,53	5,45	6,82	7,89	3,67
30 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	54,07	37,83	49,17	45,46	60,14	65,03
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	28,42	5,23	8,38	9,84	11,24	14,00
40 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	29,36	34,21	40,32	51,99	60,26	64,66
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,63	4,22	5,94	8,63	10,14	12,74
40 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{01} / \text{mA cm}^{-2}$	24,93	30,07	37,09	41,89	51,42	56,14
$j_{02} / \text{mA cm}^{-2}$	3,48	2,853	6,00	6,75	10,16	12,2



### 5.7. Vergleich der beiden Messmethoden

Die beiden vorgestellten Auswertungen beruhen auf der gleichen kinetischen Herleitung. Ein Vergleich der Werte scheint daher sinnvoll und angebracht, um die Genauigkeit und die Übereinstimmung der beiden Methoden zu überprüfen.

Abbildung 28 zeigt die Messwerte der 30 Gew.%igen KOH mit 1 Gew.% ZnO in Abhängigkeit von der Temperatur. Direkt zu sehen ist die gute Übereinstimmung der jeweiligen Werte für beide Teilreaktionen. Beide Messmethoden führen also zu vergleichbaren Ergebnissen. Dies lässt den Schluss zulässt, dass die Methoden gleichermaßen anwendbar sind, um die Kinetik der Zinkauflösung aufzuschlüsseln und zu beschreiben. Auch für die weiteren Messungen bei Zugabe von Zinkoxid zwischen 0 Gew.% und 3 Gew.% sind die Ergebnisse identisch. Für alle gemessenen Konzentrationen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden.

Wichtig ist anzumerken, dass offenbar ein direkter Vergleich von stationären Messungen (*LSV*) und instationären Messungen (*EIS*) möglich ist. Muralidharan *et al.* [58] kamen in ihrer Arbeit zu dem Schluss, dass bei den beiden Messmethoden zwei unterschiedliche Auflösemechanismen zum Tragen kommen. Die instationären Messungen zeigen jedoch, dass bei geringen Überspannungen der gleiche Mechanismus zugrunde gelegt werden kann.

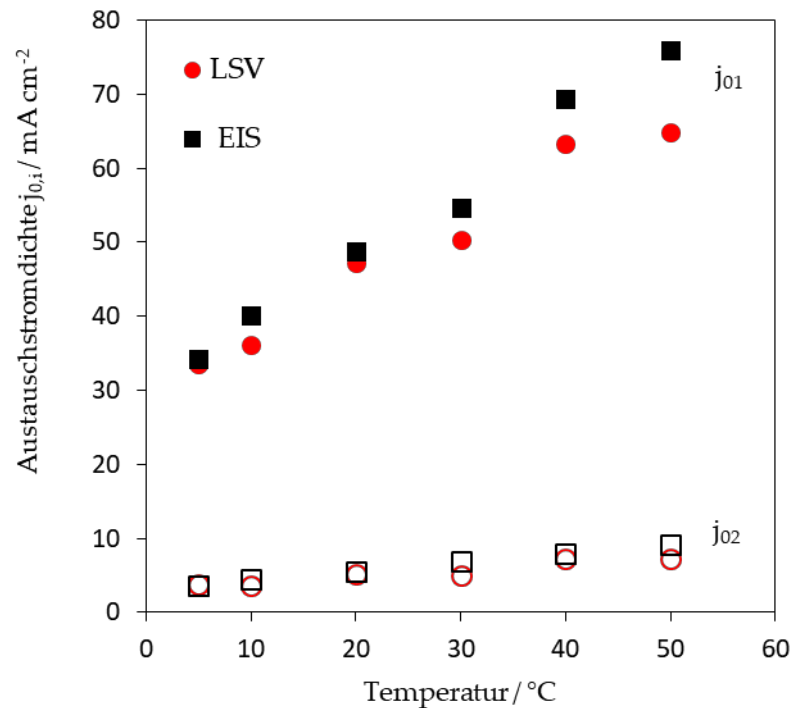


Abbildung 28: Vergleich der Messwerte der Austauschstromdichten der beiden Reaktionen aus LSV- und EIS-Messungen für die 30 Gew.%ige KOH mit 1 Gew.% ZnO in Abhängigkeit von der Temperatur.

### 5.7.1. Gesamtaustauschstromdichte

Durch den Zusammenhang zwischen der Gesamtaustauschstromdichte und den beiden einzelnen Austauschstromdichten der jeweiligen Reaktionen

$$j_{0,ges} = \frac{j_{01} \cdot j_{02}}{j_{01} + j_{02}} \quad (5.31)$$

ergibt sich das in Abbildung 29 dargestellte Ergebnis für die Gesamtaustauschstromdichte. Diese liegen in der Größenordnung der von Cachet *et al.* [53, 68] ebenfalls durch Impedanzmessungen gewonnenen Werte und somit ebenfalls deutlich unter den aus Tafelsteigungen ermittelten Werten, wie sie aus der weiteren Literatur bekannt sind (Vergleich mit Tabelle 3, S. 58). Bei Raumtemperatur liegt die Gesamtaustauschstromdichte somit bei ~5 - 7 mA/cm<sup>2</sup>. Ein Vergleich mit Literaturdaten bei höheren Temperaturen ist wegen fehlender Ergebnisse nicht möglich. Hier zeigt sich jedoch der starke Einfluss der zweiten Reaktion auf die Gesamtaustauschstromdichte, da diese durch die deutlich geringeren Werte der Austauschstromdichte dominiert.

Für die untersuchten Konzentrationen und Temperaturen sind die Ergebnisse für die Gesamtaustauschstromdichte in Tabelle 8 dargestellt.

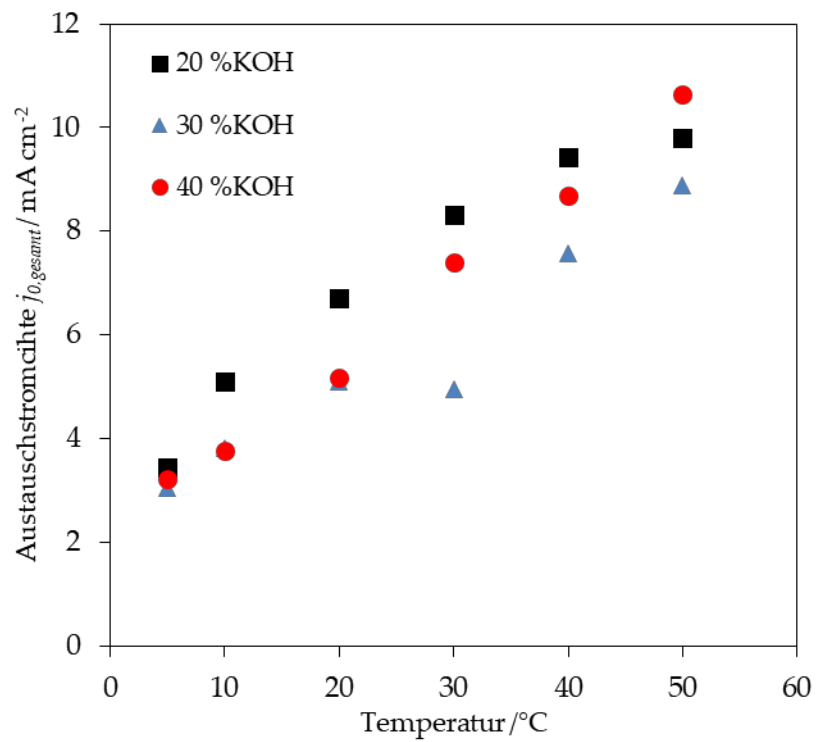


Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit der Gesamtaustauschstromdichte bei unterschiedlicher KOH-Konzentration und einer ZnO-Konzentration von 1 Gew.%..

Tabelle 8: Gesamtaustauschstromdichten für den gesamten Parameterbereich.

20 Gew% KOH, 1 Gew% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	3,43	5,11	6,71	8,30	9,43	9,80
20 Gew% KOH, ges. ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	4,68	4,74	7,89	9,79	8,19	8,93
30 Gew.% KOH, 0% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	2,91	4,18	5,01	6,29	7,22	10,04
30 Gew.% KOH, 1 Gew% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	3,06	3,81	5,10	4,94	7,56	8,88
30 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	18,63	4,59	7,16	8,09	9,47	11,51
40 Gew.% KOH, 1 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	3,23	3,75	5,18	7,40	8,68	10,64
40 Gew.% KOH, 3 Gew.% ZnO	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
$j_{0,\text{gesamt}} / \text{mA cm}^{-2}$	3,05	2,60	5,16	5,81	8,49	10,06

Die hier gezeigten Ergebnisse für die einzelnen Austauschstromdichten sowie für die Gesamtaustauschstromdichte bestätigen, dass beide angewendeten Methoden für die Bestimmung der Zinkkinetik geeignet sind und zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Auch konnte gezeigt werden, dass sich der Prozess der Zinkauflösung nicht bei verschiedenen Messmethoden ändert, sondern der gleiche Auflösungsmechanismus zugrunde liegt. Dieser Prozess lässt sich mit der gekoppelten Butler-Volmer-Gleichung in guter Näherung beschreiben.

### 5.8. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, lassen sich die Aktivierungsenergien für die beiden Teilschritte über den Arrhenius-Ansatz beschreiben. Da die Aktivierungsenergie in der Elektrochemie jedoch potentialabhängig ist, muss diese bei einer Überspannung von null bestimmt werden. Wie bereits beschrieben fließt bei einer Überspannung von null kein Nettostrom. Daher kann die Aktivierungsenergie dort nur indirekt bestimmt werden. Dies geschieht über die im vorangegangenen berechneten Austauschstromdichten der jeweiligen Teilreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass der zweite Schritt eine geringere Austauschstromdichte aufweist, daher setzt sich die Aktivierungsenergie aus  $E_{A,Gesamt} = E_{A,1} + E_{A,2}$  zusammen. Die Aktivierungsenergie für die Teilreaktionen in der jeweiligen Zusammensetzung kann über die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte bestimmt werden.

In Abbildung 30 ist der Arrhenius-Plot der beiden Reaktionen für eine 30 Gew.%ige KOH beispielhaft aufgetragen. Anhand der Steigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie der Reaktion über  $E_a = RT^2 \left( \frac{d \ln j_0}{dT} \right)_{\eta=0}$  ermittelt werden. Die weiteren zu den jeweiligen Aktivierungsenergien gehörenden Arrhenius-Plots sind im Anhang unter Abbildung 49 dargestellt.

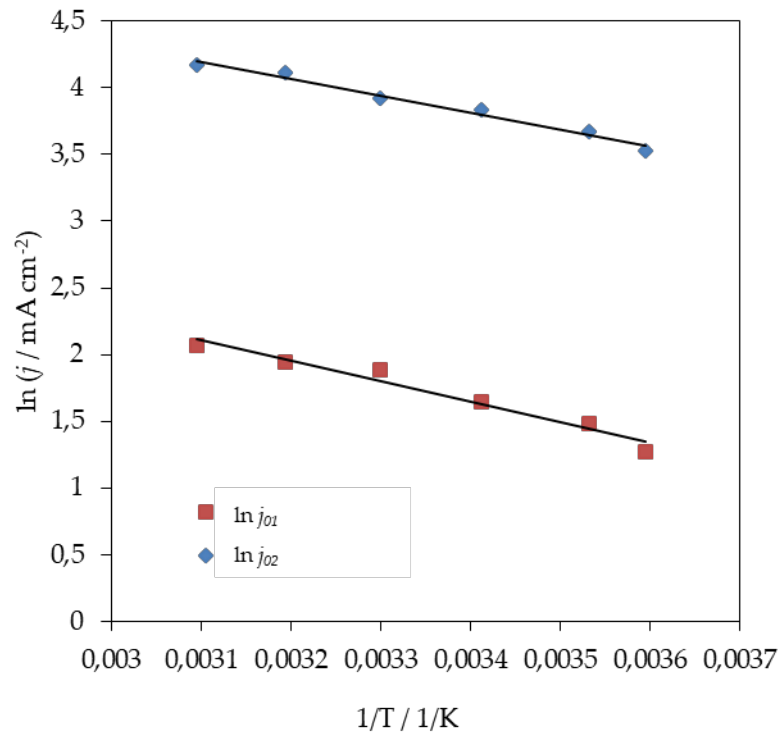


Abbildung 30: Arrhenius-Plot der Durchtrittsströmdichten für beide Teilreaktionen bei 30 Gew.% KOH mit 1 Gew.% ZnO.

Insgesamt ergeben sich für die beiden Reaktionen die Aktivierungsenergien, wie sie in Abbildung 31 für die unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen dargestellt sind. Anhand der Werte wird ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie der Teilschritte unterschiedlich ist. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Konzentration der jeweiligen Komponenten ist nicht zu erkennen, sodass angenommen werden kann, dass die Aktivierungsenergie im gemessenen Bereich der Konzentrationen konstant ist. Die im Gegensatz zu anderen chemischen Reaktionen, welche üblicherweise zwischen 40 kJ/mol und 200 kJ/mol liegen, relativ niedrigen Werte deuten auf eine hohe Reaktivität des Zinks.

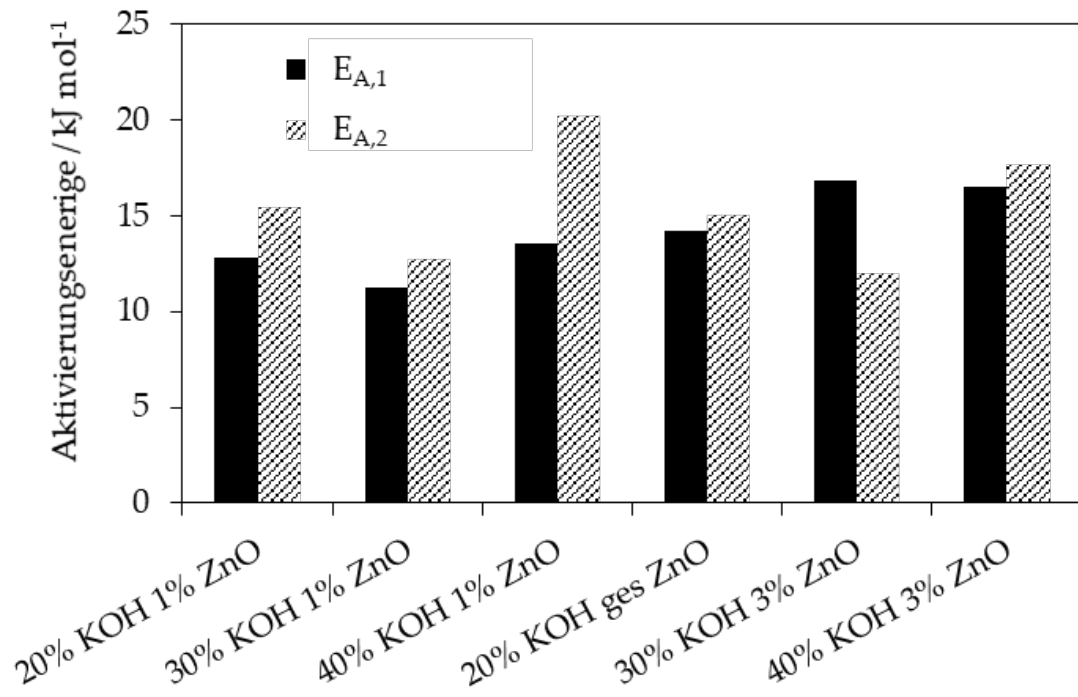


Abbildung 31: Ermittelte Aktivierungsenergien der beiden Teilreaktionen für alle untersuchten Elektrolyte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.





## 6. Kopplung von Kinetik und Stofftransport

In verschiedenen Arbeiten [3, 31, 69] konnte gezeigt werden, dass die durchströmte Zelle eine potentielle Anwendungsmöglichkeit der Zink-Luft Batterie darstellt, da auf diese Weise die Passivierung sowie die Dendritenbildung teilweise verhindern kann. Jedoch wurden diese Systeme in ihrer Leistung bisher nicht ausreichend untersucht. Hampson *et al.* [70] zeigen in ihren Untersuchungen vor allem Ergebnisse einer RDE, um die Passivierung weiter aufzuschlüsseln.

Als wichtigster Parameter der durchströmten Zelle kann die Grenzstromdichte des Systems betrachtet werden. Bei dieser führt eine weitere Erhöhung der Überspannung zu keiner weiteren Zunahme der Stromdichte, da die für die Reaktion benötigten Ionen nicht mehr in der Lage sind, ausreichend schnell zur Oberfläche der Elektrode zu diffundieren, wie dies in Kapitel 3.2 ausführlich erläutert ist. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs kann, wie auch die Kinetik, durch Temperatur und Konzentration der KOH beeinflusst werden. Als maßgebliche Faktoren müssen jedoch auch die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten, und damit die Dicke der Diffusionsschicht, sowie der Diffusionskoeffizient betrachtet werden.

Ziel soll es sein, eine geeignete Zelle zu entwickeln, welche das durchströmte System im Labormaßstab darstellt. Mit Hilfe dieser Anordnung sollen Strom-Spannungskennlinien aufgenommen und ausgewertet werden. Der Einfluss der genannten Parameter kann so aufgezeigt werden, um eine Auslegung der Zink-Luft Batterie optimal auf die jeweiligen Anforderungen anzupassen.

### 6.1. Grenzstromdichten in durchströmten Systemen

Die in Kapitel 1 vorgestellte Kinetik ist, wie gezeigt, nicht für die komplette Kennlinie der Zelle anwendbar, da die Transporthemmung im Bereich größerer Überspannungen geschwindigkeitsbestimmend ist. Zudem kann ein konstanter Wert der Oberflächenbedeckung bei höheren Überspannungen nicht mehr angenommen werden [19 S. 217–220]. Auch muss bei höheren Überspannungen das Kriterium der Langmuir'schen Adsorption nicht mehr erfüllt sein und es kann eine Schicht entstehen, welche nicht mono-molekular aufgebaut ist. Dies würde bedeuten, dass die

zweite Reaktion bei größeren Schichtdicken eine höhere Reaktionsoberfläche zur Verfügung hat. Ziel dieses Kapitels soll es sein, einen Ansatz zu entwickeln, der beide Phänomene miteinander verbindet. Damit soll es ermöglicht werden, die komplette Kennlinie abzubilden, um so Grenzströme zu berechnen und bei der Auslegung zukünftiger Anwendungen zu unterstützen.

### 6.1.1. Aufbau der Messzelle

Für die Untersuchung wird eine Messzelle entwickelt, in welcher der Elektrolyt konstant über eine planare Elektrode strömt. Abbildung 32 stellt den Aufbau der Zelle dar. Die in die Zelle eingesetzte Zinkplatte wird mit einem isolierenden Klarlack<sup>4</sup> besprüht. Eine 0,798 cm<sup>2</sup> große Reaktionsfläche bleibt als definierte Reaktionsfläche unisoliert. Die Zelle wird verschraubt und der Acrylglasrahmen wird durch Silikonschläuche mit dem Elektrolytreservoir verbunden. Der Elektrolyt wird über eine Membranpumpe durch die Zelle gefördert. Die Fördermenge wird hierbei direkt über die Spannung des Netzgeräts eingestellt. Durch den Einsatz der Membranpumpe<sup>5</sup> kann die Pulsation des Fluids sehr gering gehalten werden, sodass eine gleichmäßige Strömung innerhalb der Zelle angenommen wird. Als Gegenelektrode wird eine Sauerstoffverzehrkatode der Firma Covestro AG verwendet, welche mit einer Gesamtfläche von 20 cm<sup>2</sup> ein Vielfaches der freien Zinkfläche aufweist. Der Nutzen liegt darin, die Kathodenreaktion nicht zu begrenzen und somit die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Zur Bestimmung des Halbzellenpotentials der Zinkseite wird als Messelektrode eine RHE als Referenz verwendet, wie sie in Kapitel 1 bereits beschrieben wurde. Diese wird durch den dafür vorgesehenen Einschub mit einer Entfernung von 4 cm von der Elektrode gebracht, um die Ohm'schen Verluste gering zu halten.

---

<sup>4</sup> Klarlack der Firma Kontakt Chemie: Plastik 70, hochisolierender Schutzlack

<sup>5</sup> Pumpe der Firma KNF; NF 1.25 RPDC

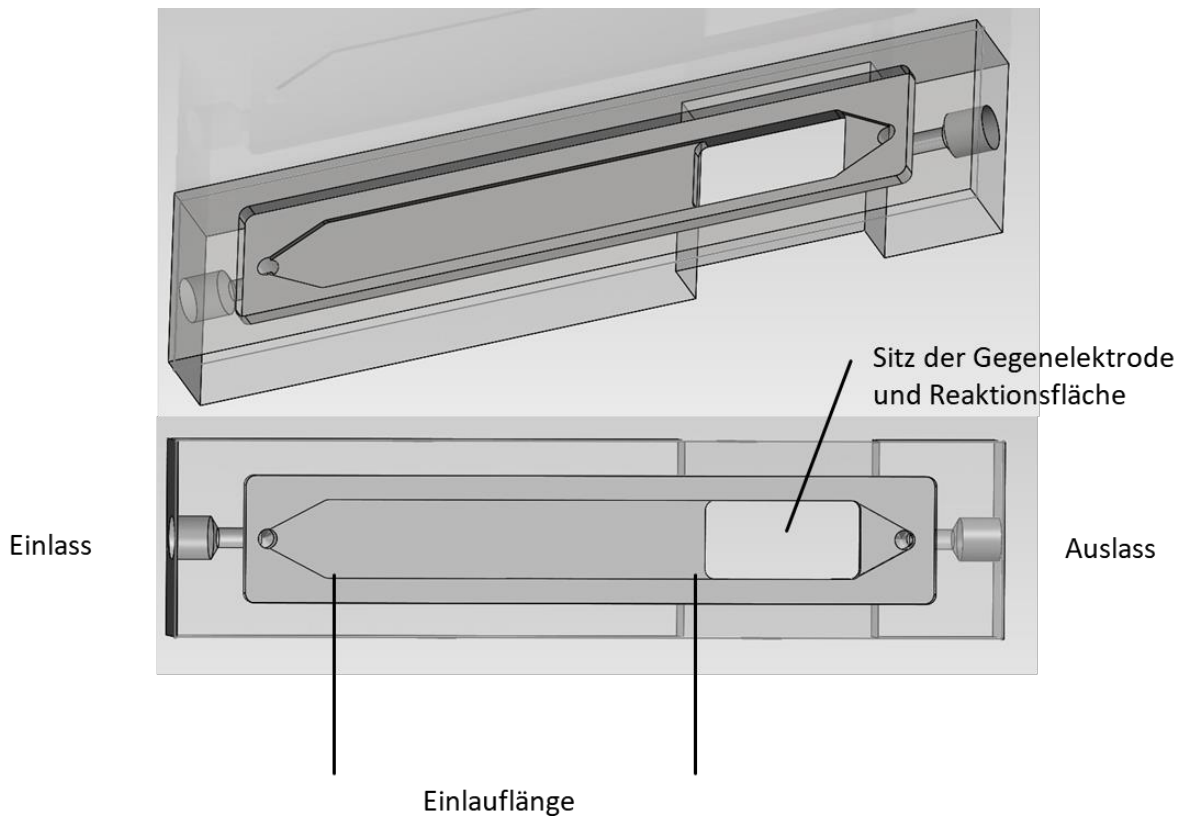


Abbildung 32: 3D-Darstellung der Messzelle zur Untersuchung der durchströmten System mit Einlass, Fluidstrecke zur Entwicklung der Strömung, Sitz der Elektrode und Auslass für den Elektrolyten.

Der Elektrolyt tritt links in die Zelle ein und wird zweimal um  $90^\circ$  umgeleitet. In der Zelle verbreitert sich der Kanal zu einem Rechteck, sodass die Strömungsgeometrie durch ein rechteckiges Rohr mit der Höhe 3 mm und der Breite 30 mm beschrieben werden kann. Im vorderen Elektrolytraum bildet sich dann die Grenzschicht aus. Dieser Bereich wird als Eintrittslänge bezeichnet. Das Strömungsprofil ist jedoch nicht vollständig ausgebildet [71]. Die gesamte Strömungslänge bis zum vollständig ausgebildeten Strömungsprofil wird als Entwicklungsprofil bezeichnet. Für laminare Strömungen ist dieses von du Plessis *et al.* [55] berechnet worden. Anhand dieser Berechnungen wurde für die eingesetzte Zelle eine Entwicklungslänge von 26,4 mm errechnet. Die in der Zelle vorliegende Einlaufänge beträgt 60 mm. Somit kann für die Zelle von einer vollständig ausgeprägten Strömung ausgegangen werden.

Der Plattenabstand ergibt sich aus der Geometrie der Zelle und beträgt im vermessenen System 3 mm. Die Geschwindigkeit des Elektrolyten  $u$  ergibt sich ebenfalls aus der Geometrie sowie der Pumpenkennlinie, welche im Vorhinein in Abhängigkeit von der Spannung aufgezeichnet wird. Es gilt

$$u = \frac{\dot{V}}{A} \quad 6.1$$

mit der Geschwindigkeit des Elektrolyten  $u$  an der aktiven Zelloberfläche sowie der Querschnittsfläche der Zelle  $A$  und dem Volumenstrom der Pumpe  $\dot{V}$ .

Für jede Sequenz wird eine neue Zinkplatte verwendet, damit eine Abtragung des Zinks zum einen das Strömungsprofil nicht ändert und zum anderen eine gleichbleibende Oberfläche gewährleistet werden kann. Abbildung 33 (oben) zeigt eine Mikroskop-Aufnahme<sup>6</sup> der aktiven Oberfläche vor der Benutzung. Zu erkennen ist, dass der Lack eine leichte Erhebung bildet. Im unteren Teil der Abbildung ist die gleiche Zinkplatte nach zehn Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinie dargestellt. Zu erkennen ist ein deutlicher Abtrag durch die sich bildende Vertiefung der Oberfläche. Auch die gute Wirksamkeit der Schutzschicht ist ersichtlich: Während das Zink unregelmäßig abgetragen wird ist dort, wo die Schutzschicht besteht, noch eine deutliche glattere Oberfläche vorhanden. Die klare Kante zeigt, dass es zu keiner bedeutenden Vergrößerung der aktiven Oberfläche gekommen ist.

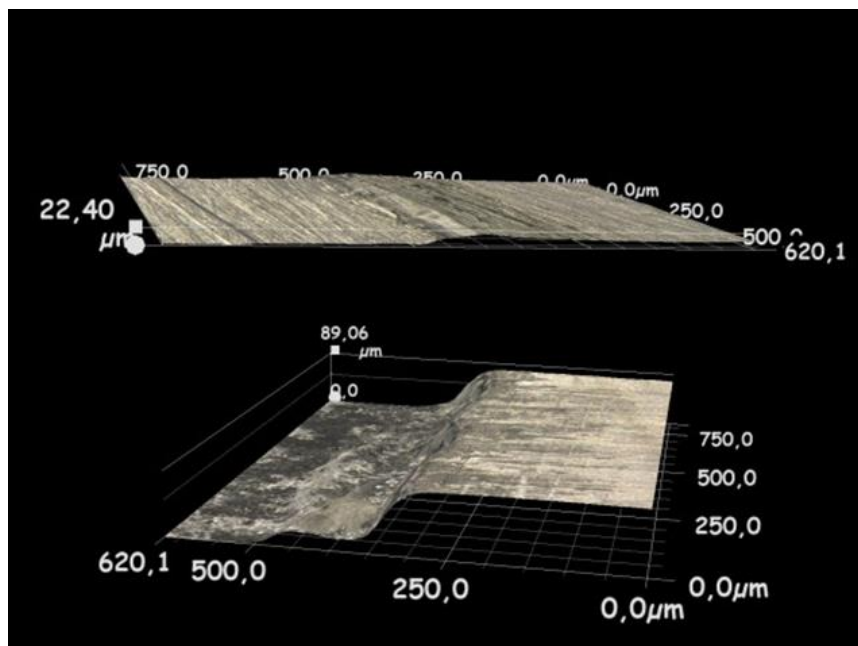


Abbildung 33: Mikroskopische 3D-Aufnahme der aktiven Zinkoberfläche und des Übergangs zur deaktivierten Fläche nach einem (oben) und nach 10 Zyklen (unten).

<sup>6</sup> Keyence VHX-2000D Digitalmikroskop, Objektiv VH-Z100R mit Ringlichtadapter

Für die in der Messzelle vorliegenden Strömungsverhältnisse soll die bereits in Kapitel 3.2.10 vorstellte *Reynolds-Zahl* als Maßeinheit dienen. Zur Berechnung dieser sollen die gemessenen Werte der Viskosität aus Tabelle 10 dienen. In Tabelle 9 sind die berechneten *Reynolds-Zahlen* dargestellt. Für die gewählten Dimensionen der Zelle gilt eine *Reynolds-Zahl* von über 1000 als kritische Strömung, in welcher Turbulenzen auftreten. Für geringere Werte kann die Strömung als laminar betrachtet werden. Eine vollständig turbulente Strömung wird bei einer *Reynolds-Zahl* von ca. 2300 erreicht. Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, konnte mit den durchgeführten Experimenten die Strömung in allen drei möglichen Bereichen abgebildet werden

Tabelle 9: Berechnete Reynolds-Zahlen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Elektrolyten.

Geschwindigkeit / cm s <sup>-1</sup>	7	26	47	51	66	70
20 Gew.%KOH	430	860	1430	2000	2580	2870
30 Gew.%KOH	390	790	1310	1840	2370	2630
40 Gew.%KOH	328	640	1060	1480	1900	2120

#### 6.1.2. Bestimmung der Viskosität und der Dichte der KOH

Zur Berechnung der *Reynolds-zahlen* muss die Viskosität des Mediums bekannt sein. Aufgrund der beigegebenen Menge an Zinkoxid fehlen Literaturdaten, sodass eigene Messungen an einem Viskosimeter vorgenommen und ausgewertet werden müssen. Eine genaue Darstellung des Messvorgangs und der notwendigen Berechnungen findet sich in [69 S. 63–66].

Tabelle 10 stellt die Messergebnisse für die unterschiedlichen Lösungen dar.

Tabelle 10: Messergebnisse zur Dichte und Viskosität der KOH bei verschiedenen Konzentrationen.

Elektrolyt- konzentration / Gew. %	ZnO Zugabe / Gew. %	Mittlere Dichte / $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Dynamische Viskosität / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	Kinematische Viskosität / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
30	0	1,224	1,7484	1,4055
30	2	1,275	1,8852	1,4786
30	3	1,278	1,9308	1,5108
40	0	1,342	2,5798	1,9238
40	2	1,360	2,7570	2,0272
40	4	1,381	2,9601	2,1435

### 6.1.3. Messergebnisse aus der durchströmten Zelle zur Bestimmung von Grenzströmen

Aus den aufgenommenen Stromdichte-Überspannungs-Kennlinien lassen sich die Grenzströme ablesen. Beispielhaft sind die Kennlinien für die 30 Gew.%ige KOH bei 20 °C bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in Abbildung 34 dargestellt. Die erreichten Grenzstromdichten der zugehörigen Kennlinien sind durch die gestrichelten Linien zur besseren Orientierung markiert. Gut zu erkennen ist die deutliche Zunahme der Grenzstromdichten mit höheren *Reynolds-Zahlen*, wobei auch deutlich wird, dass die Zunahme der Grenzstromdichte nach oben hin begrenzt ist. Die *Reynolds-Zahlen* sind im gegebenen Beispiel auf die beiden ersten Stellen nach dem Komma gerundet. Sobald der Übergangsbereich zur turbulenten Strömung ( $\text{Re} > 1000$ ) erreicht ist, nimmt die Grenzstromdichte einen Maximalwert an, der auch bei weiterer Erhöhung der Elektrolytgeschwindigkeit nicht mehr zunimmt.

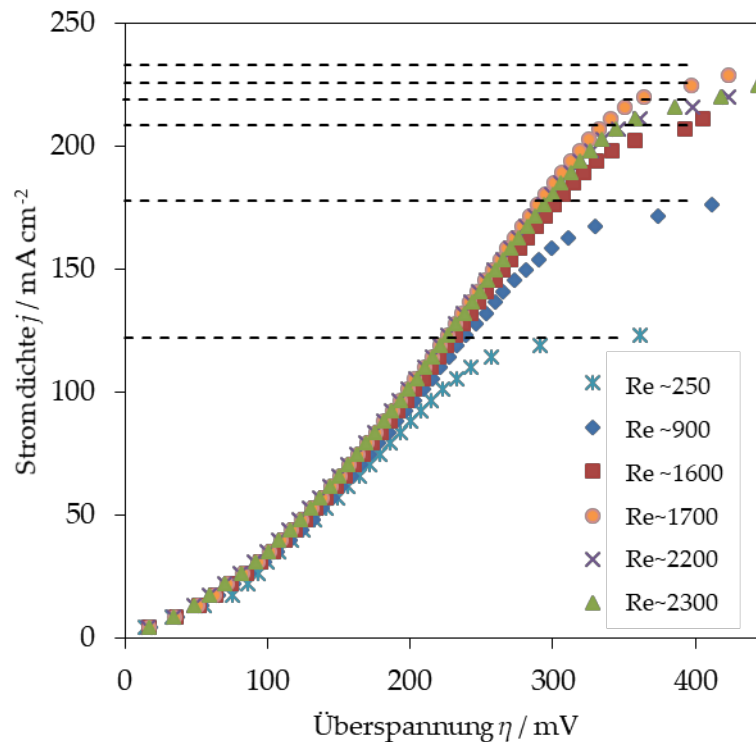


Abbildung 34: Stromdichte-Überspannungs Kennlinien für unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei der 30 Gew.%igen KOH mit 1 Gew.% ZnO und 20 °C mit den jeweils maximal erreichten Stromdichten  $j_{\text{max}}$ .

Abbildung 35 zeigt beispielhaft den Einfluss der Temperatur auf die Grenzstromdichte. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur mit einer Erhöhung der Grenzstromdichte einhergeht. Dies kann durch mehrere Faktoren verursacht werden. Zum einen beschleunigt sich die Geschwindigkeit der Reaktion wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde. Zum anderen nimmt die Viskosität der Lauge mit zunehmender Temperatur ab, sodass eine Verringerung der Grenzschichtdicke mit zunehmender Temperatur möglich ist.

Zudem laufen die Grenzstromdichten mit zunehmender *Reynolds-Zahl* gegen eine Grenze, welche auch bei zunehmender Durchströmung (Erhöhung der Pumpleistung) nicht weiter steigt. Dies spricht dafür, dass in der Messzelle ab einer gewissen Strömung die Turbulenzen so stark sind, dass eine minimale Grenzschichtdicke erreicht ist, welche auch durch weitere Erhöhung der Pumpgeschwindigkeit nicht weiter verringert werden kann. Für den gewählten Messaufbau liegt also folglich ein systemabhängiges Maximum der Stromdichte vor.

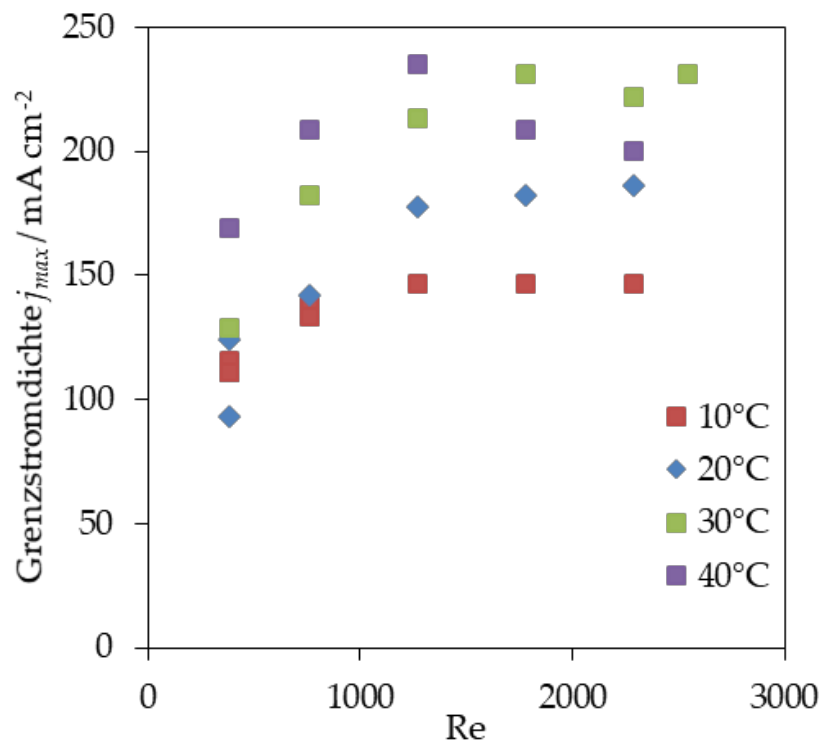


Abbildung 35: Abhängigkeit der Grenzstromdichten von der Reynolds-Zahl bei 20 Gew.%iger KOH mit 1 Gew.% ZnO und unterschiedlichen Temperaturen.

In Abbildung 36 wird dies für die Gesamtheit der Messergebnisse über die Temperatur bei den vergleichbaren Strömungszuständen gezeigt. Hier wird erneut deutlich, dass eine Erhöhung der Temperatur bei ähnlichen Strömungszuständen zu höheren Grenzstromdichten führt. Aus den Abbildungen wird durch den direkten Vergleich der Konzentrationen auch ersichtlich, dass das Maximum der Grenzstromdichten bei der 30 %igen KOH erreicht wird. Die Grenzstromdichten für die 40 %ige KOH liegen in jeder Messung über den bei der 20 %igen KOH beobachteten, welche damit für alle Strömungsverhältnisse und Temperaturen die geringste Grenzstromdichte aufweist.



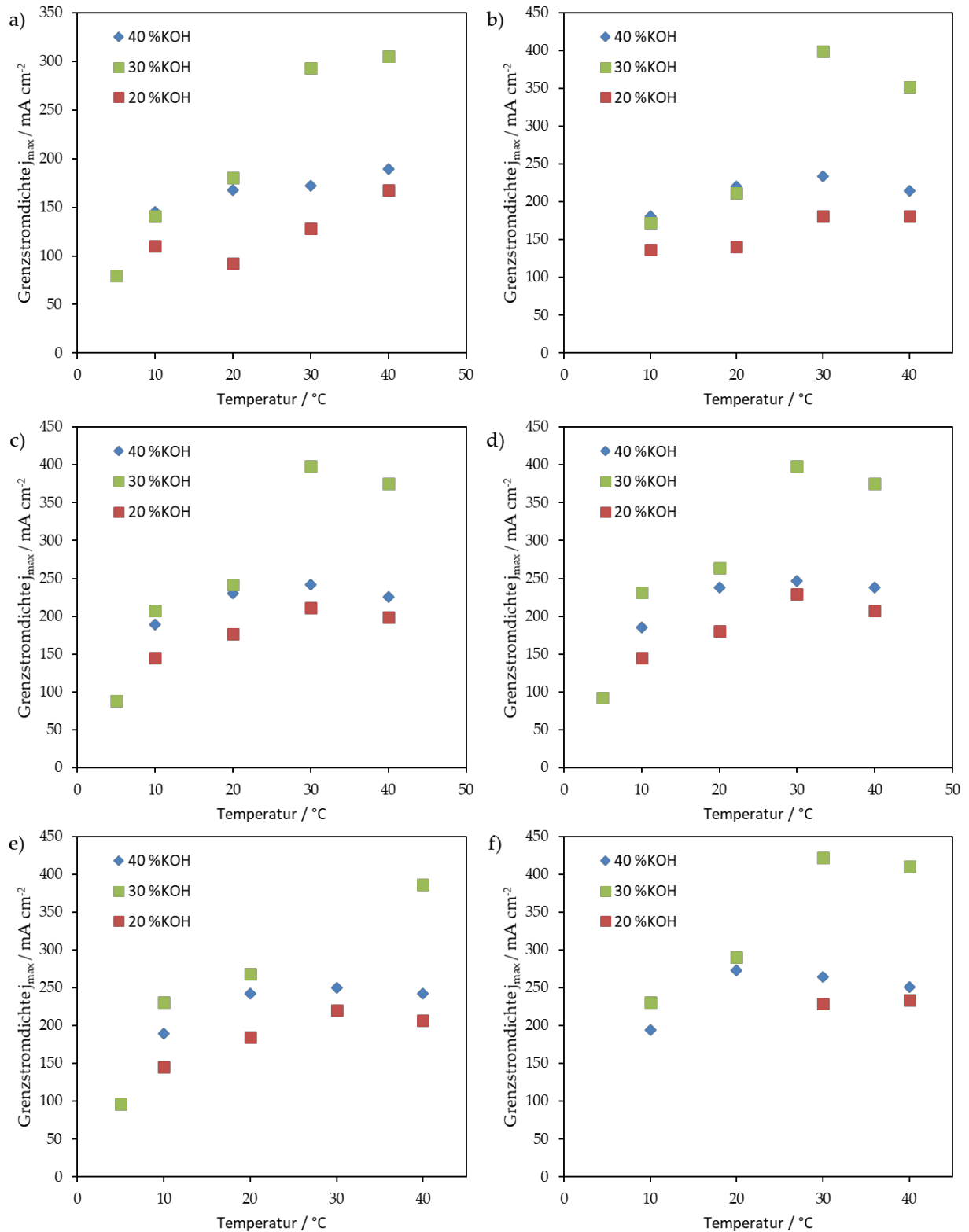


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit der Grenzstromdichte für vergleichbare Reynolds-Zahlen bei unterschiedlichen Konzentrationen des Elektrolyten: a)  $Re \sim 400$  b)  $Re \sim 700$  c)  $Re \sim 1000$  d)  $Re \sim 1600$  e)  $Re \sim 2000$  f)  $Re > 2300$ .

In Abbildung 37 werden die Grenzstromdichten bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen dargestellt. Auch in dieser Darstellung wird deutlich, dass mit der

20 %igen KOH die geringsten Grenzstromdichten erreicht werden. Zudem wird deutlich, dass bei der 30 %ige KOH mit höheren Temperaturen der Abstand zu den beiden anderen gemessenen Grenzstromdichten der anderen Konzentrationen deutlicher hervortritt. Eine theoretische Betrachtung der maximalen Grenzstromdichte folgt in Kapitel 6.2.2, in welchem der Einfluss des Stofftransportkoeffizienten dargestellt wird und wie dieser sich auf die erreichbare Grenzstromdichte auswirkt.

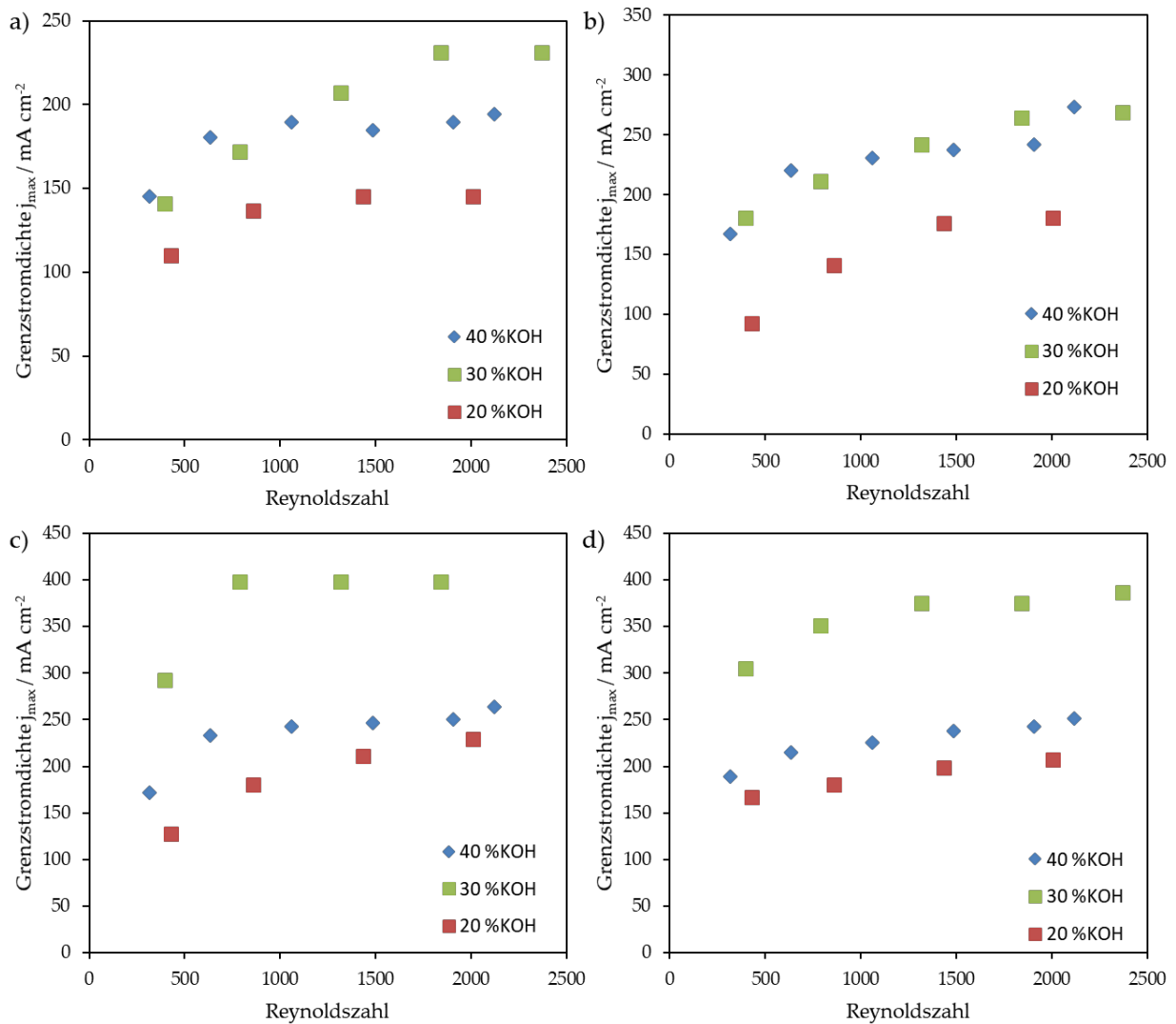


Abbildung 37: Abhängigkeit der Grenzstromdichten von der Durchströmung bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen und Temperaturen a) 10 °C; b) 20 °C; c) 30 °C; d) 40 °C.

## 6.2. Ansatz zur Kopplung von Kinetik und Stofftransport

Wie bereits diskutiert ist die Grenzstromdichte abhängig vom Diffusionskoeffizienten und der Dicke der Grenzschicht. Dies wird in der reinen Kinetik, wie sie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wird, nicht berücksichtigt. Jedoch ist für die Beschreibung der Kennlinie die Transporthemmung ein entscheidender Faktor.

Gleichung 3.55 beschreibt die Stromdichte bei Auftreten eines Konzentrationsgradienten. Aus dieser Gleichung sowie der Annahme eines Absinkens der Konzentration an der Oberfläche auf null bei Erreichen der Grenzstromdichte lässt sich das Verhältnis der Oberflächenkonzentration zur Kernkonzentration in eine Beziehung setzen mit dem Verhältnis aus der Grenzstromdichte zur gemessenen Stromdichte:

$$c^*/c = \left(1 - \frac{j}{j_{max}}\right) \quad 6.2$$

wobei  $c^*$  die Konzentration an der Oberfläche bei einer Stromdichte  $j$  darstellt.

Im vorangegangenen Kapitel wurde vorausgesetzt, dass die Butler-Volmer Kinetik nicht durch die Konzentration der Spezies beeinflusst wird. Die Konzentration der OH-Ionen muss jedoch bei Betrachtung höherer Überspannungen mit berücksichtigt werden, da eine Verarmung an der Oberfläche zwangsläufig die Grenzstromdichte beeinflusst. So kann die einfache Butler-Volmer-Gleichung um die Abhängigkeit von der Konzentration der OH-Ionen erweitert werden und es gilt:

$$j_1 = j_{0,1} \left[ \frac{c_{OH-}^*}{c_{OH-}} \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \right] (1-\gamma) \quad 6.3$$

$$j_2 = j_{0,2} \left[ \frac{c_{OH-}^*}{c_{OH-}} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right) \right] \gamma \quad 6.4$$

Wird nun Gleichung 6.2 eingesetzt ergibt sich

$$j_1 = j_{0,1} \left[ \left(1 - \frac{j}{j_{max}}\right) \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \right] (1-\gamma) \quad 6.5$$

$$j_2 = j_{0,2} \left[ \left(1 - \frac{j}{j_{max}}\right) \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right) \right] \gamma \quad 6.6$$

Nach  $j$  aufgelöst erhält man dann

$$j_1 = \frac{j_{0,1} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right) \right]}{1 + \frac{j_{0,1}}{j_{max}} \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - \frac{j_{0,1}}{j_{max}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta\right)} (1-\gamma) \quad 6.7$$

$$j_2 = \frac{j_{0,2} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right) \right]}{1 + \frac{j_{0,2}}{j_{max}} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - \frac{j_{0,2}}{j_{max}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta\right)} (\gamma). \quad 6.8$$

Die beiden Gleichungen zur Beschreibung der Teilströme können nun zu einer einzigen Gleichung durch Addition zusammengefasst werden. Die Gesamtgleichung zur Beschreibung des Einflusses des Stofftransports auf die Kinetik lässt sich dann zusammenfassen zu

$$j_{Gesamt} = \frac{j}{\left(1 + \frac{j}{j_{max}}\right)} \quad 6.9$$

wobei  $j$  die ursprünglich ermittelte gekoppelte Butler-Volmer Gleichung zur Beschreibung der Kinetik darstellt:

$$j = 2 \cdot i_{0,2} \cdot i_{0,1} \cdot (1-\gamma) \cdot \gamma \cdot \frac{[\exp(a) - \exp(b)]}{[i_{0,2} \exp(c) \cdot (1-\gamma) + i_{0,1} \exp(d) \cdot \gamma]}$$

mit den Faktoren

$$a = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F}{RT} \eta$$

$$b = -\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)F}{RT} \eta$$

$$c = \frac{\alpha_2 F}{RT} \eta$$

$$d = \frac{(1 - \alpha_1)F}{RT} \eta.$$

### 6.2.1. Oberflächenkonzentration und Grenzschichtdicken

Anhand von Gleichung 6.9 kann für jede Stromdichte eine Oberflächenkonzentration berechnet werden. Wenn diese auf null absinkt, ist die Grenzstromdichte erreicht. Somit ist keine weitere Erhöhung der Stromdichte möglich. Alle zur Elektrode durch Diffusion transportierten Ionen werden sofort verbraucht. Somit kann für jede Messkurve eine Berechnung der Oberflächenkonzentration zu jeder Stromdichte erfolgen. Dies ist in Abbildung 38 gezeigt. Bei einem Nettostromfluss von null herrscht an der Oberfläche der Elektrode die Ausgangskonzentration der Lösung. Wird jedoch ein Strom angelegt, werden die Ionen verbraucht und die Konzentration fällt linear ab, im Extremfall auf null bei Erreichen der Grenzstromdichte. Da sich die Grenzschichtdicke mit der Strömungsgeschwindigkeit verändert, kann die Grenzschichtdicke im Gleichungssystem so gewählt werden, dass die Bedingung des Absinkens der Konzentration auf null erfüllt ist.

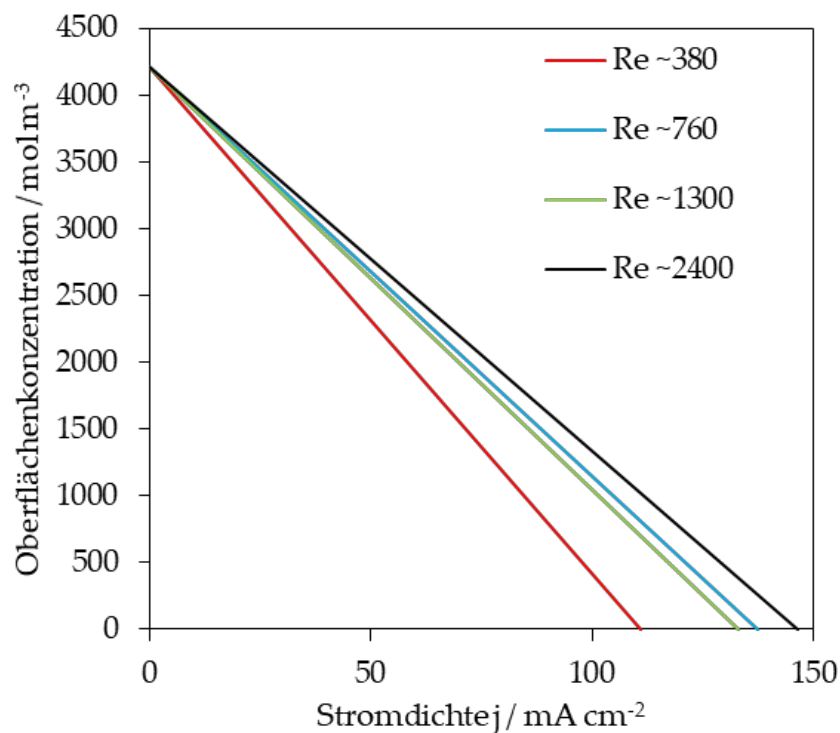


Abbildung 38: Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte bei 20 Gew.% KOH und 40 °C bei verschiedenen Reynoldszahlen.

### 6.2.2. Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten

Wie bereits in Kapitel 3.2.9 dargestellt wurde, gibt es keine verlässlichen Literaturdaten des Diffusionskoeffizienten. Auch eigene Berechnungen auf der Grundlage von Messungen an einer *RDE* zeigten eine große Streuung und können daher nicht als Modellparameter benutzt werden. Die zugehörigen Messungen und Ergebnisse sind im Anhang in Kapitel 10.1 ausführlich dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten konnte nachgewiesen werden. Auch liegen die gemessenen Werte trotz der hohen Streuung im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte von  $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ .

Die Bestimmung der Grenzschichtdicke ist zwar theoretisch möglich, jedoch können hier kleinere Turbulenzen durch Kanten innerhalb der Zelle zu stark abweichenden Ergebnissen führen.

Da diese beiden Faktoren jedoch sehr sensitiv in die Berechnung der Messkurve eingehen, wird ein Stofftransportkoeffizient eingeführt, welcher aus dem Quotienten der beiden Parameter gebildet wird.

$$\beta = D/d \tag{6.10}$$

Die Vorgabe des Absinkens der Konzentration auf null bei Erreichen der Grenzstromdichte bleibt im Gleichungssystem bestehen, wird jedoch nun durch den Stofftransportkoeffizienten ausgedrückt.

Anhand dieses Parameters lässt sich der Stofftransport der verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten sowie Elektrolytlösungen aus den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.3 direkt vergleichen. Dies ist in Abbildung 39 gezeigt. Ein steigender Stofftransportkoeffizient bedeutet, dass eine höhere Grenzstromdichte erreicht werden kann, wenn genügend Reaktanden zur Verfügung stehen. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass die 20 Gew.%ige KOH die anscheinend günstigsten Voraussetzungen zum Erreichen hoher Grenzstromdichten besitzt, gefolgt von der 30 Gew.%igen KOH. Die 40 Gew.%ige KOH besitzt den deutlich geringsten Stofftransportkoeffizienten, was für ein ungünstiges Verhältnis von Grenzschichtdicke und Diffusionskoeffizient spricht.

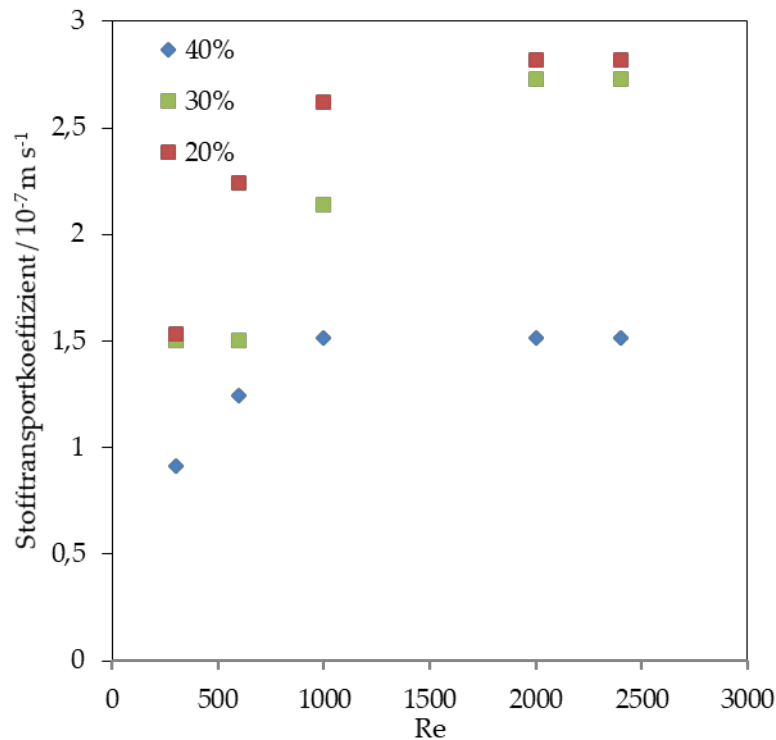


Abbildung 39: Strömungsabhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten der OH-Ionen bei 30 °C für die unterschiedlichen KOH-Konzentrationen im Vergleich.

Für die dargestellten Messkurven lässt sich für jede Konzentration ein Stofftransportkoeffizient in Abhängigkeit von *Reynolds-Zahl* und Temperatur darstellen. Abbildung 40 fasst diese Temperaturabhängigkeit zusammen. So ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur für alle drei gemessenen Konzentrationen der Stofftransportkoeffizient steigt, also der Stofftransport begünstigt wird. Dies liegt zum einen an der sich ändernden Viskosität des Mediums sowie an der Zunahme des Diffusionskoeffizienten, wie schon in Kapitel 6.2 dargestellt wurde. Auch hier besitzt die 20 Gew.%ige KOH den höchsten Wert, gefolgt von der 30 Gew.%igen KOH. Dies ist insofern erstaunlich, als dass die höchsten Grenzstromdichten bei der 30 Gew.%igen KOH erreicht werden. Dieses Ergebnis kann demnach nicht allein durch den Stofftransportkoeffizienten, also durch Grenzschichtdicke und Diffusionskoeffizient, erklärt werden kann.

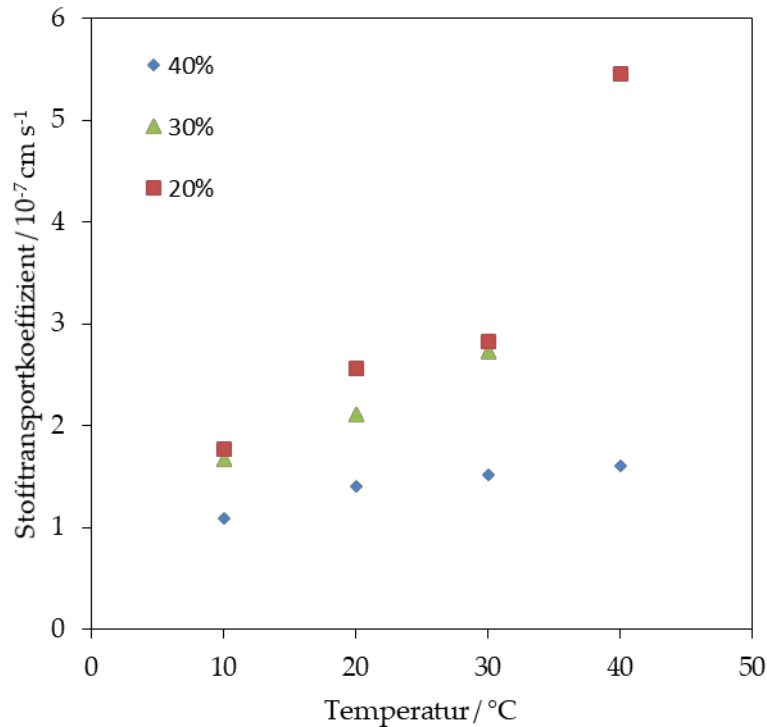


Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten für die drei verschiedenen KOH-Konzentrationen im Vergleich bei einer Vergleichbaren Reynolds-Zahl von ~2000.

### 6.2.3. Berechnung der theoretisch maximalen Grenzstromdichten

Anhand der bekannten Konzentration im Kern des Fluids lässt sich eine weitere theoretische Berechnung anstellen, bei der mit Hilfe von Gleichung 3.57 die maximal mögliche theoretische Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Grenzschichtdicke, des Diffusionskoeffizienten, und damit vom Stofftransportkoeffizienten, sowie der Konzentration im Kern des Fluids ausgedrückt werden kann. Diese Berechnung ist für alle drei Konzentrationen in Abbildung 39 dargestellt. Deutlich wird der starke Einfluss der Elektrolytkonzentration. So zeigt sich, dass der geringe Stofftransportkoeffizient der 40 Gew.%igen KOH diese zwar limitiert, durch die hohe Ausgangskonzentration jedoch deutlich höhere Grenzströme erreicht werden können, als dies für die 20 Gew.%ige KOH der Fall ist. Die höchsten Grenzstromdichten lassen sich demnach mit der 30 Gew.%igen KOH erreichen, da hier sowohl der Stofftransportkoeffizient als auch die Konzentration an Ionen im Kern der Lösung hoch ist. Die Ergebnisse aus den Messungen der Grenzstromdichte mit einer



maximalen Grenzstromdichte für die 30 Gew.%ige KOH lässt sich also auch theoretisch herleiten und begründen.

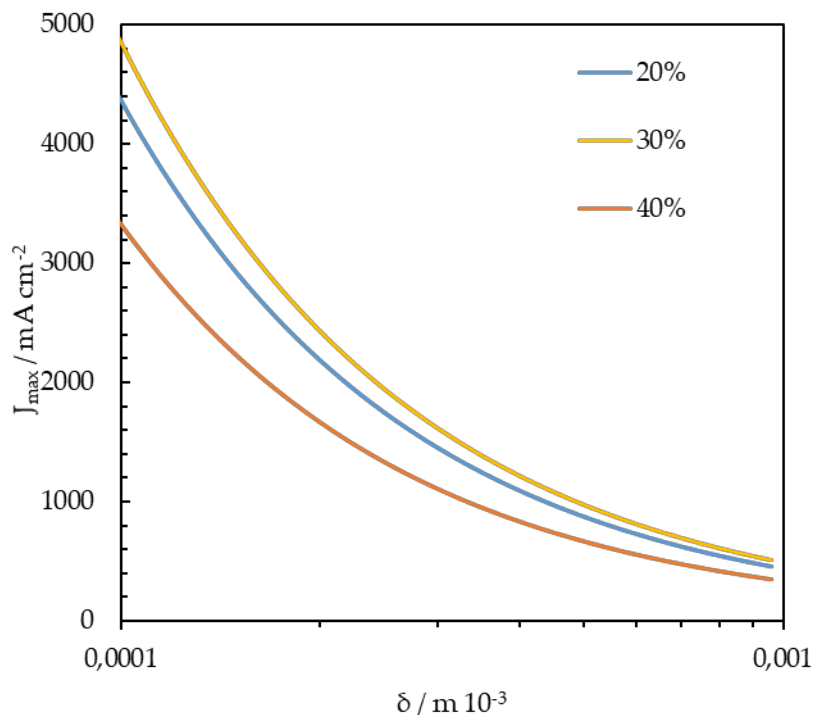


Abbildung 41: Theoretische maximale Grenzstromdichten bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit von der Diffusionsgrenzschicht.

### 6.3. Modellvalidierung und Ergebnisdiskussion

Aus den im Kapitel 1 ermittelten kinetischen Daten sowie den Stofftransportkoeffizienten können nun die kompletten gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien mit ihrer Stofftransportabhängigkeit abgebildet werden. Aus dieser Validierung und der mit dem Stofftransport gekoppelten Kinetik-Gleichung soll im Anschluss an eine Ergebnisdiskussion ein mögliches Systemoptimum definiert werden.

#### 6.3.1. Anpassung der Oberflächenbedeckung

Im Modell für die Kinetik der Zinkauflösung wird davon ausgegangen, dass sich das System im stationären Zustand befindet und mit einem konstanten Oberflächenbedeckungsgrad beschrieben werden kann. Die Anpassung der Parameter an die Messwerte der Grenzstromdichtekurve zeigt jedoch, dass die Werte

bei geringen Überspannungen übereinstimmen, bei höheren Werten jedoch zunehmend abweichen. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich der Oberflächenbedeckungsgrad für die sich einstellenden stationären Zustände bei unterschiedlichen Stromdichten verändert [19 S. 217]. Zu erklären ist dies über die schneller ablaufende Reaktion 1, welche zum Schichtaufbau beiträgt. Bei höheren Stromdichten baut sich diese weiter auf und es wird ein größerer Teil der Oberfläche bedeckt, bis sich die beiden Reaktionen wieder im stationären Zustand befinden. Aufgrund dieser Beobachtung wird davon ausgegangen, dass sich die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung von der Stromdichte berücksichtigt werden muss. Schematisch ist dies in Abbildung 42 dargestellt. Mit zunehmender Stromdichte erhöht sich also der Oberflächenbedeckungsgrad. Anpassungen zeigten, dass die Oberflächenbedeckung durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann.

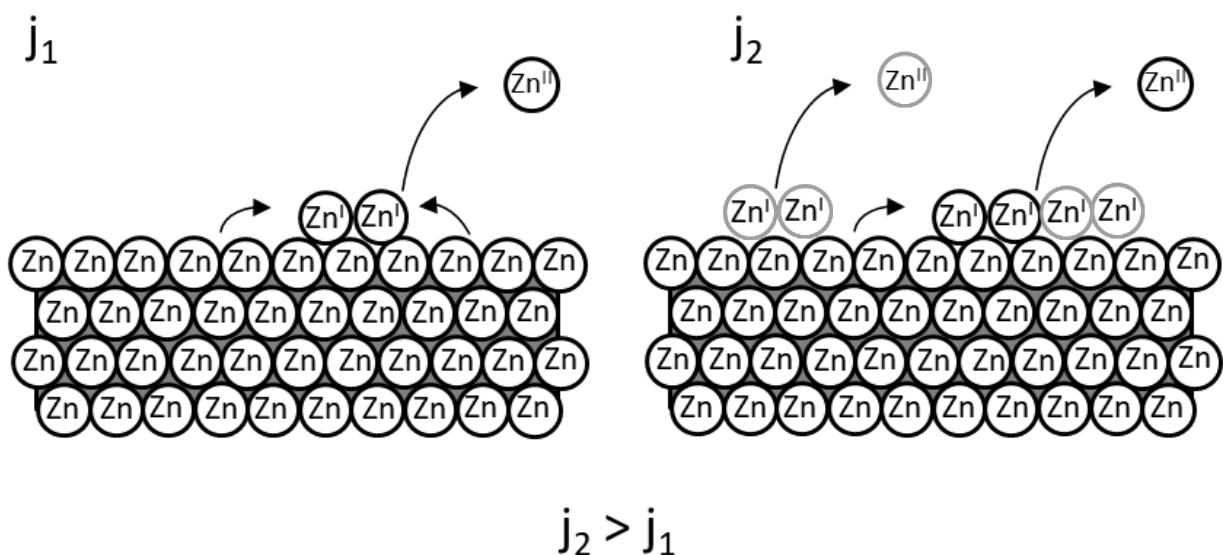


Abbildung 42: Schematische Erweiterung der Zinkkinetik bei Erhöhung der Gesamtstromdichte durch Zunahme der Oberflächenbedeckung.

In Abbildung 43 ist die Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Stromdichte durch eine Anpassung an die Messwerte dargestellt. Der durch die Kinetik vorgegebene Gleichgewichtsoberflächenbedeckungsgrad ist dabei der Ursprung der Geraden. Von diesem aus nimmt die Oberflächenbedeckung linear zu. Diese Linearisierung der Zunahme der Oberflächenbedeckung wird auch von Hamann und Vielstich [19 S. 218] beschrieben und soll hier verkürzt dargestellt werden:

Im Allgemeinen wird die Oberflächenbedeckung  $\theta$  durch Adsorptionsprozesse mit einer Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{ad}$  sowie über die Konzentration der Spezies  $c_0$  über die Zeit  $t$  beschrieben

$$\ln(1 - \theta) = -k_{ad}c_0t \quad 6.11$$

oder auch

$$\theta = 1 - e^{-k_{ad}c_0t}. \quad 6.12$$

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass  $\theta$  einen Einfluss auf die freie Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ad}$  hat. Dazu wird  $\Delta G_{ad}$  in einen von der Oberflächenbedeckung abhängigen und einen unabhängigen Teil aufgespalten. Somit ist die Geschwindigkeit der Oberflächenbedeckung wie folgt definiert:

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ad}c_0(1 - \theta)e^{-\frac{\Delta G_{ad} + \varepsilon g \theta}{RT}} \quad 6.13$$

dabei ist  $g$  der Faktor, der die Anziehung und Abstoßung der adsorbierten Teilchen untereinander darstellt, sowie dem Faktor  $\varepsilon$ , um den Einfluss des Bedeckungsgrads auf die Adsorptions- und Desorptionsprozesses zu berücksichtigen. Dementsprechend liegt der Faktor  $\varepsilon$  zwischen 0 und 1.

Eine weitere Vereinfachung sowie die Integration zwischen 0 und  $\theta$  liefern dann eine Geradengleichung der Form

$$\theta = m \ln\left(\frac{k_{ad}}{m} c_0\right) + m \ln(t) \quad 6.14$$

mit der Steigung der Geraden  $m$ .

Davon ausgehend wird die Oberflächenbedeckung als linearer Faktor mit in die Berechnung der Kennlinien eingeführt.

Es wird deutlich, dass für die Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie nicht nur die Kinetik bekannt sein muss, sondern auch die Oberflächenbedeckung einer genaueren Untersuchung bedarf.

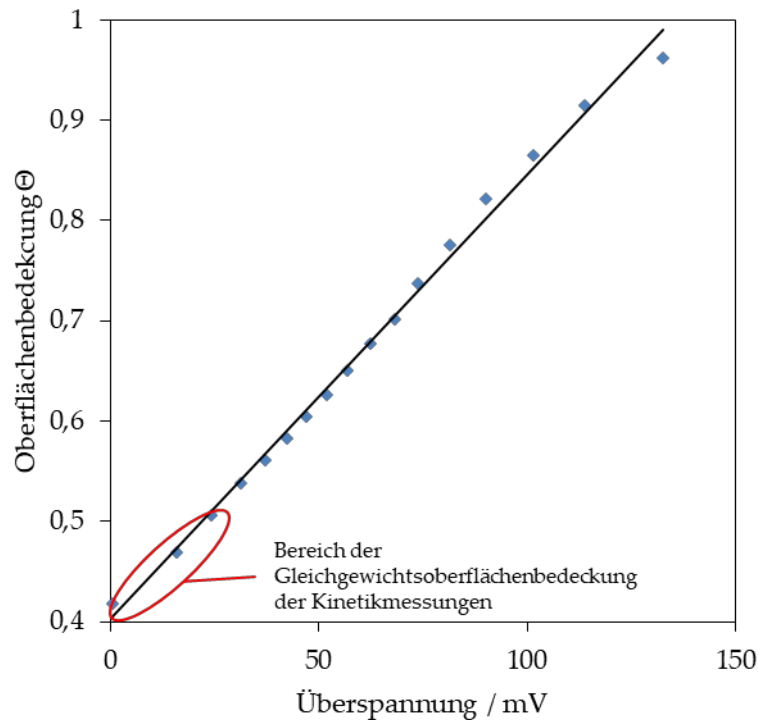


Abbildung 43: Oberflächenbedeckung aus der Anpassung an die Messwerte 30 Gew.%ige KOH und Korrelation mit der ermittelten Ausgleichsgeraden mit der Gleichgewichtsoberflächenbedeckung im Bereich der geringen Überspannungen.

Mit der Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung von der Stromdichte lassen sich die Messkurven sehr gut darstellen, sodass das gegebene Gleichungssystem für die hier gezeigte Anwendung nutzbar ist. Gezeigt wird dies in Abbildung 44, in der die Messkurve und die berechneten Werte für die Anpassung zum einen ohne die Anpassung der Oberflächenbedeckung sowie mit der zusätzlichen Anpassung dargestellt sind. Im Bereich der geringen Überspannungen liegt die aus Kapitel 1 ermittelte Kinetik vor. Bis hin zum Erreichen der Grenzstromdichte kommt es zu einer Korrektur der reinen Kinetik über die begrenzenden Faktoren der Diffusionsprozesse sowie einer Anpassung durch die Oberflächenbedeckung. Letztere sorgt für einen Ausgleich zwischen den beiden Reaktionen, da die erste Reaktion mit einer höheren Austauschstromdichte in ihrem Umsatz durch einen höheren Bedeckungsgrad begrenzt wird und damit der zweiten Reaktion die Möglichkeit gibt, in einem stationären Zustand mit der ersten Reaktion abzureagieren. Im idealen Fall wird bei jeder Überspannung die Reaktion in einen stationären Zustand zwischen Schichtauf- und -abbau führen. Jedoch wird durch die Änderung der Spannung das System immer gezwungen einen neuen Zustand einzunehmen, bis die Diffusion der Ionen zur

Oberfläche nicht mehr ausreichend schnell erfolgt und das System seine Grenzstromdichte erreicht.

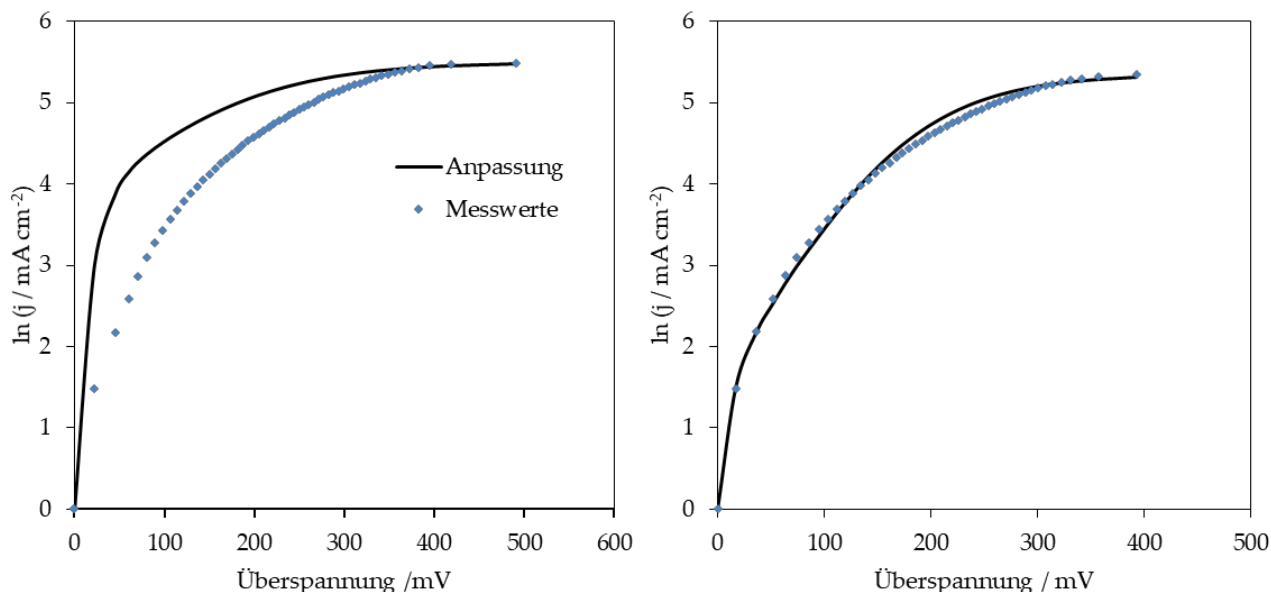


Abbildung 44: Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte für die 30 Gew.%ige KOH bei 30 °C mit konstanter Oberflächenbedeckung (links) und bei linearer Zunahme der Oberflächenbedeckung (rechts) bei einer turbulenten Strömung.

Für laminare Strömungen ist eine beispielhafte Anpassung in Abbildung 45 gezeigt. Bei dieser geringeren Strömungsgeschwindigkeit fällt auf, dass die Messergebnisse stärkeren Schwankungen und Sprüngen in der Spannung unterliegen. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich teilweise aktive Flächen neu bilden, wie dies zum Beispiel durch ein ruckartiges Abtragen einer Oberflächenschicht zustande kommen kann. Auch kann dadurch die lineare Zunahme der Oberflächenbedeckung gestört werden, sodass die Anpassung der Modellgleichung nicht mehr zutreffend ist.

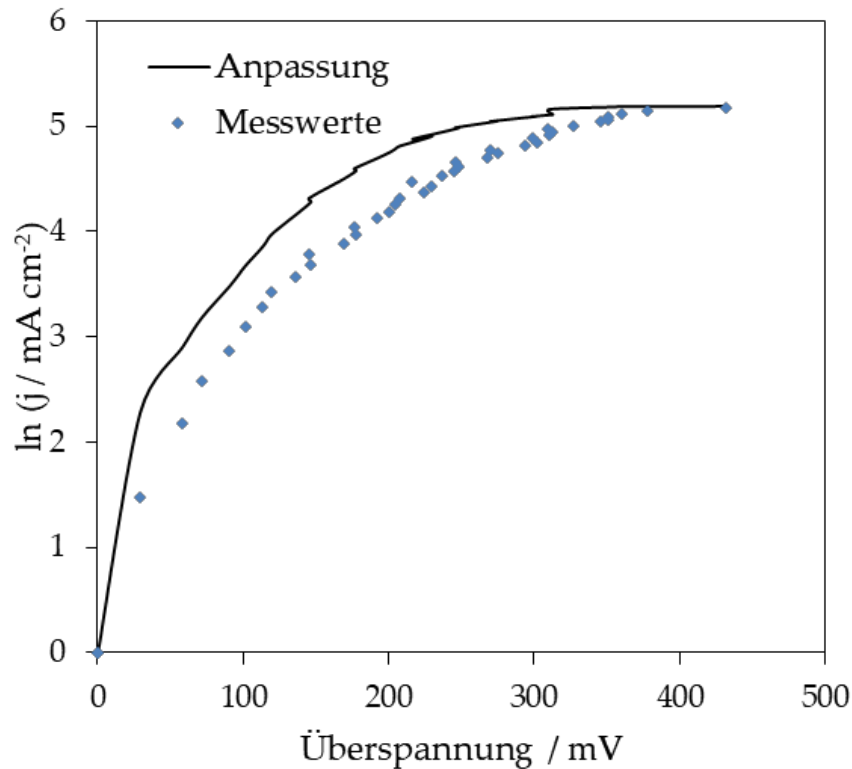


Abbildung 45: Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte für die 30 Gew.%igen KOH bei 20 °C bei geringen laminaren Strömungen.

Abbildung 46 zeigt den Vergleich der Anpassung für die 30 Gew.%ige KOH bei unterschiedlichen Temperaturen. Es fällt auf, dass im Bereich geringer Temperaturen die Anpassung stärker von den Messwerten abweicht als dies bei höheren Temperaturen der Fall ist. Dies ist zu dadurch zu erklären, dass sich bei geringen Temperaturen die Zunahme der Oberflächenbedeckung anders verhält als bei höheren Temperaturen. So könnte die Adsorption der Oberflächenspezies  $Zn^I$  bei geringen Temperaturen begünstigt werden, sodass in diesem Fall eine andere Steigung für die lineare Zunahme der Oberflächenbedeckung vorliegt. Eine mögliche Erklärung ist, wie in der theoretischen Herleitung beschrieben, durch den Faktor  $\varepsilon$  sowie den Interaktionsparameter  $g$  zu finden. Diese werden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht, jedoch könnten sie für jede Temperatur unterschiedliche Werte annehmen. Zudem wird in der Theorie dargestellt, dass nur unter gewissen Annahmen ein lineares Verhalten der Oberflächenbedeckung vorliegt, welches ansonsten einer Exponentialfunktion folgt. Die Anpassungen für alle durchgeführten Messungen sind im Anhang in Abbildung 59, Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt.

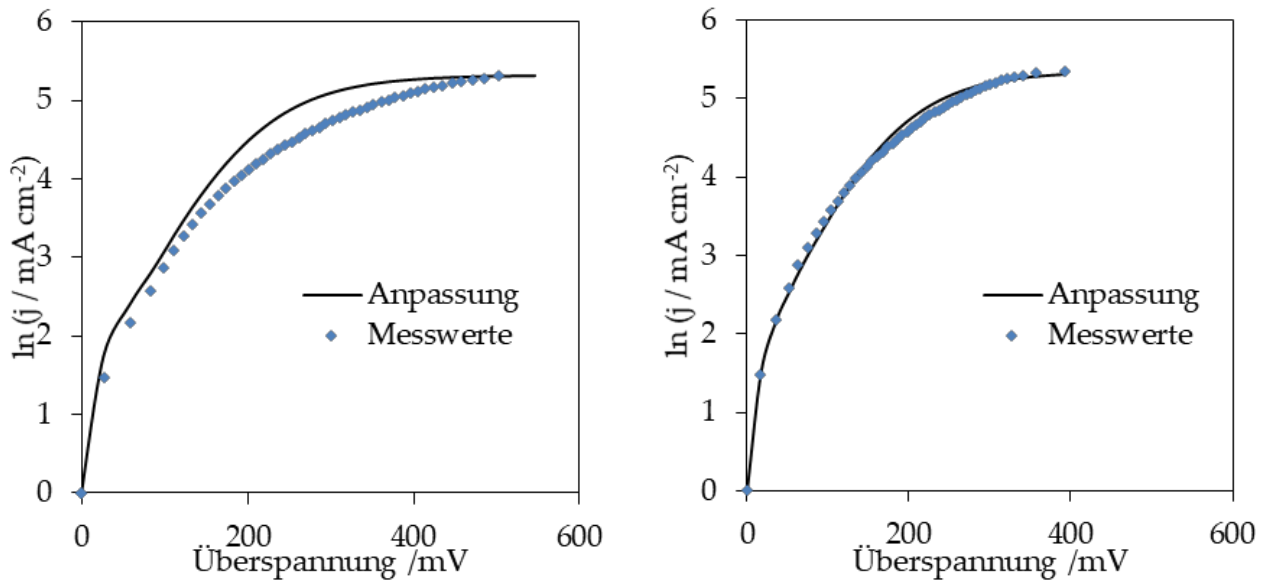


Abbildung 46: Vergleich der Genauigkeit der Anpassung der gekoppelten Kinetik/Stofftransport-Gleichung an die Messwerte der 30 Gew.%igen KOH bei 5 °C (links) und 40 °C (rechts).

Durchaus interessant ist die Oberflächenbedeckung auch im Zusammenhang mit der Passivierung der Zinkelektrode. Dies bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen, welche nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

Die Durchströmung der Zelle sorgt also dafür, dass höhere Grenzströme erreicht werden können und dass auftretende Passivschichten von der Elektrode möglicherweise abgetragen werden, wie dies in ähnlicher Weise auch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten durch die Schwankungen in der Spannung zu erkennen ist. Es folgt eine Reaktivierung der Elektrode durch aktives Beseitigen einer Deckschicht.

### 6.3.2. Optimum bezüglich KOH-Konzentration und Durchströmungsgeschwindigkeit

Wie aus den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.2 zu erkennen ist, werden in der Theorie die höchsten Grenzstromdichten bei jeweils gleichen Diffusionsgrenzschichtdicken mit der 30 Gew.%igen KOH erwartet, gefolgt von der 40 Gew.%igen KOH, während die geringste theoretische Grenzstromdichte mit der 20 Gew.%igen KOH erreicht wird. Diese Erwartung wird durch die Ergebnisse der Messungen bestätigt. In der hier durchgeführten Messreihe kann dies also als Optimum bezüglich Kinetik und Stofftransport angesehen werden. Bei der 40 Gew.%igen KOH ist zwar die Konzentration der Ionen höher, jedoch wirken sich Viskosität und verringerter

Stofftransportkoeffizient so stark aus, dass hier keine höheren Ströme bei gleicher Überspannung oder Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden können. Die 20 Gew.%ige KOH ist zwar aufgrund geringerer Viskosität und Diffusionskoeffizienten in ihren fluiddynamischen Eigenschaften günstiger, jedoch ist die Konzentration der Ionen in der Lösung zu gering, sodass die Oberfläche zu schnell an Ionen verarmt und so keine höheren Ströme erreicht werden können. Aus Sicht der Kinetik ist eine Erhöhung der Temperatur günstig. Auch die Viskosität nimmt mit zunehmender Temperatur ab, sodass geringere Grenzschichtdicken erreicht werden können. Aus Systemsicht ist jedoch zu bedenken, dass eine Erhöhung der Temperatur immer mit Wärmeverlusten einhergeht, sodass eine zusätzliche Heizung des Systems den Wirkungsgrad erheblich vermindern würde. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion ist im vorliegenden System nicht ausreichend, um die Temperatur maßgeblich zu beeinflussen, daher wird der Betrieb bei Umgebungstemperatur empfohlen. Die Strömungsgeschwindigkeit als Auslegungsparameter muss jeweils systemabhängig variiert werden, da bei benötigten hohen Strömen auch die Strömungsgeschwindigkeit entsprechend erhöht werden müsste. Als zusätzlicher Faktor der Durchströmung darf auch der Abtransport der gebildeten Ionen nicht vernachlässigt werden, welcher in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet wurde. Im dauerhaften Betrieb kann dies dazu beitragen, das Auftreten der Passivierung zu verzögern oder gar zu verhindern [4].







## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kinetik der aktiven Zinkauflösung in einer Kaliumhydroxid-lösung untersucht und die Grenzen des Systems anhand von Grenzstromdichten in durchströmten Systemen aufgezeigt. In einem ersten Schritt wurde die Zinkkinetik genauer aufgeschlüsselt, bevor in einem zweiten Schritt diese Kinetik dann auf ein durchströmtes System angewendet wurde, um den Einfluss der Strömung des Elektrolyten zu untersuchen und die Grenzen des Systems festzulegen. Dazu wurden Kaliumhydroxid-Lösungen mit den Konzentrationen 20 Gew.%, 30 Gew.% und 40 Gew.% mit verschiedenen Zugaben an Zinkoxid (0 % - 3 Gew.%) sowie der Einfluss der Temperatur zwischen 5 °C - 50 °C untersucht.

Die Kinetik wurde anhand von systematischen Untersuchungen, welche auf dem vereinfachten Reaktionsschema von Cachet *et al.* [53] aufbaut, genauer spezifiziert. In diesem vereinfachten Reaktionsschema baut sich ein Film der Übergangsspezies  $\text{Zn}^{\text{I}}$  auf der Oberfläche der Elektrode auf, welche in einem zweiten Schritt in die lösliche Spezies  $\text{Zn}^{\text{II}}$  überführt wird. Auf dieser Grundlage wurde eine Butler-Volmer Kinetik entwickelt, welche die beiden Einzelschritte sowie den Schichtaufbau berücksichtigt. Diese Gleichung ist durch die Parameter  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $j_{01}$ ,  $j_{02}$ ,  $\gamma$  charakterisiert. Durch die Anpassung dieser Parameter an die durch LSV-Messungen gewonnenen Messwerte wurde erkannt, dass der Transferkoeffizient sowie die Oberflächenbedeckung über den kompletten Bereich der kinetischen Messungen näherungsweise konstant sind. Mit der Ermittlung eines festen Wertes für die genannten Parameter konnten daraufhin die Austauschstromdichten der beiden Reaktionen ermittelt werden. Ein Vergleich mit Tafelgeraden aus der Literatur veranschaulichte, dass die Beschreibung der Kinetik über den Ansatz einer gekoppelten Butler-Volmer-Gleichung mit zwei einzelnen Elektronenübertragungsschritten zu deutlich genaueren Ergebnissen führt.

Weiterhin wurden dynamische Messungen mittels *EIS* durchgeführt und mit dem von Orazem und Tribollet [57] entwickelten Ansatz ausgewertet. Die Kinetik der Zinkauflösung ist dabei identisch mit dem oben genannten Ansatz. Unter Berücksichtigung dieses Ansatzes wurden ein Ersatzschaltbild erstellt, welches die Zinkkinetik charakterisiert. Die dabei gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der LSV gewonnen Ergebnissen. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Muralidharan *et al.* [58], die für quasi-stationäre

sowie für dynamische Messmethoden unterschiedliche Auflösungsmechanismen und damit auch unterschiedliche Ergebnisse erhielten. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass der Mechanismus der Zinkauflösung bei hochkonzentrierten KOH-Lösungen einer Kinetik folgt, welche sich aus zwei Einzelschritten zusammensetzt.

Im Einklang mit den Literaturdaten konnte gezeigt werden, dass der zweite Auflösungsschritt tatsächlich mit einer signifikant geringeren Austauschstromdichte verläuft, wobei der Unterschied zum ersten Schritt nicht so groß ist, um ihn wie in der klassischen Reaktionstechnik als geschwindigkeitsbestimmend zu bezeichnen. Des Weiteren konnte keine Abhängigkeit der kinetischen Parameter von der Konzentration der Kaliumhydroxid-Lösung sowie der Zinkoxidkonzentration im untersuchten Bereich beobachtet werden.

Zusätzlich konnte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen bestimmt werden. Aus dieser ließen sich über den Arrhenius-Plot die Aktivierungsenergien der Reaktionen berechnen. Es steht demnach nun ein kompletter Datensatz zur Beschreibung der anodischen Zinkkinetik zur Verfügung.

In einem zweiten Schritt wurde eine Zelle entwickelt, durch welche der Elektrolyt mittels einer Pumpe gefördert werden kann. Mit Hilfe dieser Messzelle wurden die Grenzen des Systems anhand von Grenzstromdichten definiert. Durch die verwendete Pumpe können sowohl laminare als auch turbulente Strömungen verwirklicht werden, um den kompletten Bereich der Strömung abbilden zu können. Der Fokus lag bei diesen Messungen auf der Ermittlung der Grenzstromdichten mit den gegebenen Konzentrationen der KOH sowie dem Temperatureinfluss. Die 30 Gew.%ige KOH zeigte hierbei bei allen gemessenen Temperaturen die höchsten Grenzstromdichten. Dies ist insofern erstaunlich, als das bei der 20 Gew.%igen KOH der Stofftransportkoeffizient am höchsten sowie die Viskosität am geringsten ist.

Wird jedoch in der theoretischen Betrachtung die Konzentration der Ionen im Kern des Fluids mit herangezogen zeigt sich, dass diese einen entscheidenden Einfluss auf die Grenzstromdichte hat. Die höchsten Grenzstromdichten lassen sich demnach mit der 30 Gew.%igen KOH erreichen, da hier das günstigste Verhältnis zwischen Stofftransportkoeffizient und Konzentration der Ionen vorliegt. Am ungünstigsten ist dies für die 20 Gew.%ige KOH, da hier nicht genügend Ionen an der Oberfläche zur

Verfügung stehen, um eine höhere Grenzstromdichte erreichen zu können. Die Messungen sind auch hier im Einklang mit den aus der Theorie ermittelten Werten.

Mit einer Erweiterung der Kinetikgleichung um die Strömungseinflüsse wurden die Messkurven simuliert. Als Anpassungsparameter wurde ein Stofftransportkoeffizient als Quotient aus Diffusionskoeffizient und Grenzschichtdicke definiert. Dabei zeigte sich eine deutliche Abweichung in der Anpassung bei zunehmender Halbzellenspannung. Diese ist dadurch zu erklären, dass die Oberflächenbedeckung, wie sie bei der Kinetik näherungsweise als Gleichgewichtsoberflächenbedeckung ermittelt wurde, nicht für den gesamten Messbereich anwendbar ist. Daher wurden eine aus der Literatur bekannte lineare Anpassung der Oberflächenbedeckung mit zunehmender Überspannung vorgenommen, wodurch sich die Messkurven nunmehr gut abbilden ließen.

In einem nächsten Schritt sind nun genauere Untersuchungen der Oberflächenbedeckung, auch im Zusammenhang mit der Passivierung der Elektrode sinnvoll, um das System vollständig beschreiben zu können.

Da die Allgemeingültigkeit der Kinetik der aktiven Zinkauflösung in hochkonzentrierten Laugen nachgewiesen und die Grenzen des Systems bestimmt wurden, sind nun weitere Untersuchungen der Zink-Luft Batterie denkbar.

So könnte untersucht werden, wie sich anderen Geometrien einer durchströmten Zelle auf die Kennlinie auswirken und ob sich hier eine weitere Abnahme der Grenzschichtdicke erreichen lässt, um noch höhere Stromdichten zu erreichen. Zudem kann die Lade-Reaktion untersucht und implementiert werden, um das kinetische Modell zu vervollständigen.



## 8. Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$A$	Kinetischer Parameter	$\text{s} \cdot \Omega^{-1}$
$b$	Tafelsteigung	-
$B$	Kinetischer Parameter	$\text{s}^{-1}$
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F$	Faraday Konstante	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$G$	Freie Enthalpie	$\text{J}$
$I$	Strom	$\text{A}$
$j$	Stromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
$j_0$	Austauschstromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
$J$	Teilchenstromdichte	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
$m$	Molalität	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$n$	Anzahl der übertragenen Elektronen	-
$N_a$	Avogadro Konstante	$\text{mol}^{-1}$
$Q$	Ladung	$\text{C}$
$R$	Ideale Gas Konstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$R$	Widerstand	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$Re$	<i>Reynolds-Zahl</i>	-
$S$	Entropie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$T$	Temperatur	$\text{K} (^{\circ}\text{C})$
$t$	Zeit	$\text{s}$
$u$	Geschwindigkeit	$\text{m/s}$
$U$	Spannung	$\text{V}$
$x$	Strecke	$\text{m}$
$Z$	Impedanz	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$\alpha$	Transferkoeffizient	-
$\eta$	Überspannung	$\text{V}$
$\bar{\Gamma}$	Maximale Oberflächenbedeckung	-

$\mu$	Chemisches Potential	J·mol <sup>-1</sup>
$\gamma$	Gleichgewichtsoberflächenbedeckung	-
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\Theta$	Oberflächenbedeckung	-
<b>Tiefgestellt</b>		
$k$	Reaktion	-
$_{ges}$	Gesamtreaktion	-
$t$	instationär	-
$i$	Komponente	-







## 9. Literaturverzeichnis

1. EEG 2017: Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz). Bundesgesetzblatt BGBl. I S. 2074
2. Weninger J, Bergner J, Tjaden T et al. (2015) Dezentrale Solar-strom-speicher für die Energie-wende
3. Riede J-C, Turek T, Kunz U (2018) Critical zinc ion concentration on the electrode surface determines dendritic zinc growth during charging a zinc air battery. *Electrochim. Acta* .269: 217–224. doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.110
4. Bockelmann M, Becker M, Reining L et al. (2019) Passivation of Zinc Anodes in Alkaline Electrolyte: Part II. Influence of Operation Parameters. *J. Electrochem. Soc.* .166(6): A1132-A1139. doi: 10.1149/2.0791906jes
5. Gu P, Zheng M, Zhao Q et al. (2017) Rechargeable zinc–air batteries: A promising way to green energy. *J. Mater. Chem. A* .5(17): 7651–7666. doi: 10.1039/C7TA01693J
6. Aroa R, Mainar, Iker Boyano, Iratxe de Meatza et al. (2016) Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview. *Int. J. Energy Res.*(40): 1032–1049. doi: 10.1002/er.3499
7. Zhang GX (2015) A dual power cell for storing electricity in zinc metal. *J. Power Sources* .285: 580–587. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.084
8. Gandenberg C, Marscheider F, Tercero L (2010) Kritische Rohstoffe aus europäischer Sicht. *Die Volkswirtschaft: das Magazin für Wirtschaftspolitik*: 12–15
9. Goldstein J, Brown I, Koretz B (1999) New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system. *J. Power Sources* .80(1): 171–179. doi: 10.1016/S0378-7753(98)00260-2
10. Müller S, Holzer F, Haas O (1998) Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc–air battery. *J. Appl. Electrochem.* .28(9): 895–898. doi: 10.1023/A:1003464011815

11. Harting K, Kunz U, Turek T (2012) Zinc-air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* .226(2): 151–166. doi: 10.1524/zpch.2012.0152
12. Bockris JO'M, Nagy Z, Damjanovic A (1972) On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* .119(3): 285–295. doi: 10.1149/1.2404188
13. Cachet C (1992) The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* .139(3): 644. doi: 10.1149/1.2069279
14. Vetter KJ (1961) *Elektrochemische Kinetik*. Springer, Berlin
15. Bockelmann M, Reining L, Turek T (2016) Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien zur industriellen Energiespeicherung: "ZnPLUS": Abschlussbericht: Zeitraum 01.09.2012 bis 30.08.2015: öffentlicher Bericht
16. Pei P, Wang K, Ma Z (2014) Technologies for extending zinc–air battery's cyclelife: A review. *Appl. Energy* .128(0): 315–324. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.04.095
17. Fickett AP (1973) *Electrochemical systems*, John S. Newman, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1973). 432 pages. *AIChE J.* .19(4): 879. doi: 10.1002/aic.690190440
18. Minke C (2016) *Techno-ökonomische Modellierung und Bewertung von stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterien im industriellen Maßstab*. Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen (EFZN), vol 40. Cuvillier Verlag
19. Hamann C, Vielstich W (2005) *Elektrochemie*. Wiley-VCH
20. Macdonald DD, Ismail KM, Sikora E (1998) Characterization of the Passive State on Zinc. *J. Electrochem. Soc.* .145(9): 3141–3149. doi: 10.1149/1.1838777
21. Müller WJ (1930) Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XII. *Monatsh. Chem.* .56(1): 191–196. doi: 10.1007/BF02716051

22. Abd El Rehim, S. S., Abd El Wahab, S. M., Fouad EE et al. (1995) Passivity and passivity breakdown of zinc anode in alkaline medium. *Materials and Corrosion* .46(11): 633–638. doi: 10.1002/maco.19950461105
23. Müller WJ (1931) On the passivity of metals. *Transactions of the Faraday Society* .27(0): 737–751. doi: 10.1039/TF9312700737
24. Müller WJ, Machu W (1933) Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXIII. *Monatsh. Chem.* .63(1-2): 347–367. doi: 10.1007/BF01522229
25. Müller WJ, Konopicky K (1929) Zur Theorie der Passivitätserscheinungen X Über das Zeitgesetz der Selbstpassivierung. *Monatsh. Chem.* .52: 53
26. Müller WJ, Konopicky K (1928) Zur Theorie der Passivitätserscheinungen III. *Monatsh. Chem.* .50(1): 385–391. doi: 10.1007/BF01552459
27. Müller WJ (1930) Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XII. *Monatsh. Chem.* .12(56): 191–196. doi: 10.1007/BF0271605
28. Huber K (1953) Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc, and Cadmium. *J. Electrochem. Soc.* .100(8): 376–382. doi: 10.1149/1.2781135
29. Bockelmann M, Reining L, Kunz U et al. (2017) Electrochemical characterization and mathematical modeling of zinc passivation in alkaline solutions: A review. *Electrochim. Acta* .237: 276–298. doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.143
30. Bockelmann M, Becker M, Reining L et al. (2018) Passivation of Zinc Anodes in Alkaline Electrolyte: Part I. Determination of the Starting Point of Passive Film Formation. *J. Electrochem. Soc.* .165(13): A3048-A3055. doi: 10.1149/2.0331813jes
31. Bockelmann M, Kunz U, Turek T (2016) Electrically rechargeable zinc-oxygen flow battery with high power density. *Electrochemistry Communications* .69: 24–27. doi: 10.1016/j.elecom.2016.05.013
32. Sapkota P, Kim H (2009) Zinc–air fuel cell, a potential candidate for alternative energy. *J. Ind. Eng. Chem.* .15: 445–450. doi: 10.1016/j.jiec.2009.01.002
33. Neburchilov V, Wang H, Martin JJ et al. (2010) A review on air cathodes for zinc–air fuel cells. *J. Power Sources* .195(5): 1271–1291. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.100

34. Pei P, Ma Z, Wang K et al. (2014) High performance zinc air fuel cell stack. *J. Power Sources* .249(0): 13–20. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.073
35. Pinnow S (2013) Modellierung von Sauerstoffverzehr-Kathoden für die Chloralkali-Elektrolyse. Dissertation, Clausthal, Technische Universität
36. Pinnow S, Chavan N, Turek T (2011) Thin-film flooded agglomerate model for silver-based oxygen depolarized cathodes. *J. Appl. Electrochem.* .41(9): 1053–1064. doi: 10.1007/s10800-011-0311-2
37. Bockris JO'M, Otagawa T (1984) The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. *J. Electrochem. Soc.* .131(2): 290–302. doi: 10.1149/1.2115565
38. Harting K, Minke C, Kunz U et al. (2012) Zink-Luft-Batterien im Industriemaßstab – Verfahrenstechnische Herausforderungen und wirtschaftliche Bewertung. *Chem-Ing-Tech.* .84(8): 1252–1253
39. Trasatti S (2009) ELECTROCHEMICAL THEORY | Electrokinetics. In: Garche J (ed) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, Amsterdam, pp 23–31
40. Danilov FI, Protsenko VS (2010) Actual activation energy of electrochemical reactions at stage charge transfer. *Russ. J. Electrochem.* .46(2): 188–195. doi: 10.1134/S1023193510020102
41. Protsenko VS, Danilov FI (2011) Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential. *J. Electroanal. Chem.* .651(2): 105–110. doi: 10.1016/j.jelechem.2010.12.014
42. Protsenko VS, Danilov FI (2005) Multistep Electrochemical Reactions Involving Transport of Intermediates between the Near-electrode Layer and the Bulk Solution: The Kinetics of Two-Step Processes in Conditions of Non-steady-state Diffusion. *Russ. J. Electrochem.* .41(12): 1274–1281. doi: 10.1007/s11175-005-0215-8
43. Wedler G (1997) *Lehrbuch der pyhsikalischen Chemie*, 4th edn. Wiley-VCH, Weinheim

44. Kleuker H-H, Laurenzis A, Althaus W et al. (1993) Hydrodynamische Einlauf­längen und Widerstandsgesetz von reibungsmindernden kationschen Tensidlösungen. *Forsch. Ing-Wes.* .59(1-2): 8–18. doi: 10.1007/BF02560619
45. Deiss E, Holzer F, Haas O (2002) Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn–air battery. *Electrochim. Acta* .47(25): 3995–4010. doi: 10.1016/S0013-4686(02)00316-X
46. Schröder D, Krewer U (2014) Model based quantification of air-composition impact on secondary zinc air batteries. *Electrochim. Acta* .117(0): 541–553. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.116
47. Grew KN, Ren X, Chu D (2011) Effects of Temperature and Carbon Dioxide on Anion Exchange Membrane Conductivity. *Electrochem. Solid-State Lett.* .14(12): B127-B131. doi: 10.1149/2.011112esl
48. Choi KW, Bennion DN, Newman J (1976) Engineering Analysis of Shape Change in Zinc Secondary Electrodes: I . Theoretical. *J. Electrochem. Soc.* .123(11): 1616–1627. doi: 10.1149/1.2132657
49. Eisenberg M, Bauman HF, Brettner DM (1961) Gravity field effects on zinc anode discharge in alkaline media. *J. Electrochem. Soc.* .108: 909–915
50. Isaacson MJ, McLarnon FR, Cairns EJ (1990) Current Density and ZnO Precipitation-Dissolution Distributions in Zn - ZnO Porous Electrodes and Their Effect on Material Redistribution: A Two-Dimensional Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* .137(7): 2014–2021. doi: 10.1149/1.2086856
51. Mao Z, White RE (1992) Mathematical modeling of a primary zinc/air battery. *J. Electrochem. Soc.* .139(4)
52. Liu M-B, Cook GM, Yao NP (1981) Passivation of Zinc Anodes in KOH Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* .128(8): 1663–1668. doi: 10.1149/1.2127707
53. Cachet C, Wiart R, Zoppas-Ferreira J (1993) Zinc deposition and dissolution in a flow-through porous electrode. *Electrochim. Acta* .38(2–3): 311–318. doi: 10.1016/0013-4686(93)85145-O
54. Rotta J (1956) Experimenteller Beitrag zur Entstehung turbulenter Strömung im Rohr. *Ing. Arch.* .24(4): 258–281. doi: 10.1007/BF00536526

55. Du Plessis JP, Collins MR (1992) A new definition for laminar flow entrance lengths of straight ducts. N&O JOERNAAL: 11–16
56. Vielstich W (1953) Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. .57(8): 646–655. doi: 10.1002/bbpc.195300145
57. Orazem ME, Tribollet B (2008) Electrochemical impedance spectroscopy: [EIS]. The Electrochemical Society series. Wiley, Hoboken, N.J
58. Muralidharan VS, Rajagopalan KS (1978) Kinetics and mechanism of corrosion of zinc in sodium hydroxide solutions by steady-state and transient methods. J. Electroanal. Chem. .94(1): 21–36. doi: 10.1016/S0022-0728(78)80395-7
59. Mokaddem M, Volovitch P, Ogle K (2010) The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel. Electrochim. Acta .55. doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.020
60. Reining L, Bockelmann M, Kunz U et al. (2019) Kinetics of active zinc dissolution in concentrated KOH solutions. J. Appl. Electrochem. doi: 10.1007/s10800-019-01376-1
61. Hampson NA, Herdman GA, Taylor R (1970) Some kinetic and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II), OH<sup>-</sup>. J. Electroanal. Chem. .25(1): 9–18. doi: 10.1016/S0022-0728(70)80034-1
62. Chang Y-C (1985) Anodic Dissolution of Zinc Electrodes in Alkaline Electrolyte: Mass Transport Effects. J. Electrochem. Soc. .132(2): 375. doi: 10.1149/1.2113842
63. Chang Y-C (1984) A Model for the Anodic Dissolution of Zinc in Alkaline Electrolyte. J. Electrochem. Soc. .131(7): 1465. doi: 10.1149/1.2115875
64. Farr JPG, Hampson NA (1968) The exchange reaction Zn(II)/Zn(Hg) in alkali. J. Electroanal. Chem. .18(4): 407–411. doi: 10.1016/S0022-0728(68)80008-7
65. Boden DP, Wylie RB, Spera VJ (1971) The Electrode Potential of Zinc Amalgam in Alkaline Zincate Solutions. J. Electrochem. Soc. .118(8): 1298. doi: 10.1149/1.2408309



66. Despić AR, Jovanović D, Rakić T (1976) Kinetics and mechanism of deposition of zinc from zincate in concentrated alkali hydroxide solutions. *Electrochim. Acta* .21(1): 63–77. doi: 10.1016/0013-4686(76)85111-0
67. Armstrong RD, Bell MF (1974) The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution. In: Thirsk HR (ed) *Electrochemistry: Volume 4, vol 4*. The Royal Society of Chemistry, pp 1–17
68. Cachet C, Ströder U, Wiart R (1982) The kinetics of zinc electrode in alkaline zincate electrolytes. *Electrochim. Acta* .27(7): 903–908. doi: 10.1016/0013-4686(82)80214-4
69. Riede J-C (2018) Untersuchungen des dendritischen Wachstum bei der elektrochemischen Abscheidung von Zink aus einer Kaliumhydroxidlösung für den Einsatz in Zink-Luft Systemen. Dissertation, TU Clausthal
70. Brook MJ, Hampson NA (1970) The anodic behaviour of zinc in koh solution — IV. Anodic experiments in flowing electrolyte. *Electrochim. Acta* .15(11): 1749–1758. doi: 10.1016/0013-4686(70)90058-7
71. Mohanty AK, Asthana SBL (1979) Laminar flow in the entrance region of a smooth pipe. *J. Fluid Mech.* .90(3): 433–447. doi: 10.1017/S0022112079002330



## 10. Anhang

### 10.1. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient lässt sich, wie in Kapitel 3.2.9 beschrieben wird, über empirische Gleichungen sowie die Grenzstromdichte bestimmen. Dies erfolgt mit Hilfe der Gleichungen 3.57 und 3.62.

$$\delta_N = 1,61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}$$

$$j_{lim} = nFD^{c_{bulk}}/\delta$$

Wie aus den Gleichungen hervorgeht, werden dafür die Grenzschichtdicke sowie die Viskosität des Mediums benötigt.

Die Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten werden an einer *Rotating Disc Electrode (RDE)* durchgeführt, da die Strömungsverhältnisse in der Literatur ausführlich beschrieben sind [19 S.198–203]. Ermittelt werden die Grenzstromdichten bei unterschiedlichen Strömungsverhältnissen mit dem bereits bekannten Parameterbereich für die Konzentration der KOH sowie der Temperatur.

#### 10.1.1. Grenzstromdichten aus RDE-Messungen

Der experimentelle Aufbau und die Durchführung entsprechen dem in Kapitel 5.3 vorgestellten Vorgehen. Um die Grenzstromdichte zu erreichen, wird jedoch bis hin zu weit höheren Überspannungen gemessen. In Abbildung 47 sind beispielhafte Kurvenverläufe bis zum Erreichen der Grenzstromdichte bei einer 30 Gew.%igen KOH bei Raumtemperatur und verschiedenen Strömungszuständen dargestellt. Die unterschiedlichen *Reynolds-Zahlen* (Kapitel 3.2.10) (bedingt durch die Rotationsgeschwindigkeit der *RDE*) führen, wie erwartet, zu unterschiedlichen Grenzstromdichten. Dabei gilt: Je höher die Rotationsgeschwindigkeit, desto höher ist auch die Grenzstromdichte, da die Dicke der diffusiven Grenzschicht mit zunehmender Geschwindigkeit des Elektrolyten abnimmt.

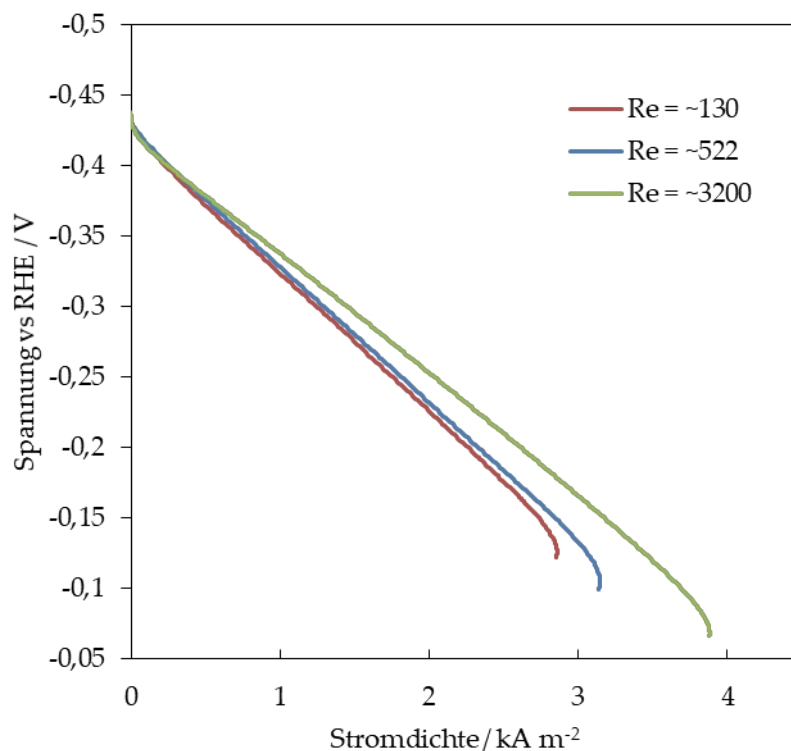


Abbildung 47: Stromdichte-Spannungs Kennlinien der 30 Gew.%igen KOH bei 20 °C und unterschiedlichen Strömungsverhältnissen gemessen an einer RDE.

Tabelle 11 fasst die Ergebnisse zusammen. Bei jeweils gleicher Umdrehungszahl nimmt die Grenzstromdichte mit zunehmender Konzentration der Lauge zu, wie auch jeweils bei gleichbleibender Konzentration der Lösung mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit.

Tabelle 11: Grenzstromdichten aus RDE-Messungen bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten.

Lösung	Temperatur	10 U/min	50 U/min	100 U/min	200 U/min
	/ °C				
20 Gew.% KOH	20	-	221	298	358
30 Gew.% KOH	30	311	361	365	496
40 Gew.% KOH	20	375	442	460	-

## 10.1.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten werden nach Gleichung 3.57 mit Diffusionskoeffizient und Grenzsichtdicke zwei unbekannte Größen benötigt. Durch Einsetzen von Gleichung 3.62 in 3.57 lässt sich jedoch die Grenzsichtdicke eliminieren und es ergibt sich

$$j_{lim} = n \cdot F \cdot \frac{D^{2/3}}{1,61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6}} \quad 10.1$$

bzw. durch Umstellen:

$$D = \left( \frac{j_{lim} \cdot 1,61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6}}{n \cdot F} \right)^{3/2} \quad 10.2$$

Anhand dieser Formel kann für einen Elektrolyten der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Es wird im Folgenden jeweils der Mittelwert der jeweiligen Berechnungen für eine Konzentration des Elektrolyten angegeben, da für jede Elektrolytlösung mehrere Rotationsgeschwindigkeiten zum Vergleich der Ergebnisse gemessen wurden. Bei gleicher Konzentration der Lauge darf sich der Diffusionskoeffizient nicht ändern.

In Abbildung 48 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die Abbildung zeigt einen Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur. Diese wird durch die Stokes-Einstein-Beziehung beschrieben und ist damit abhängig von der nicht-linearen Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösung. Die große Streuung der Werte, dargestellt durch die Fehlerbalken, verdeutlicht den hohen auftretenden Messfehler. Dieser erschwert die Verwendung der konkreten Werte, da der Diffusionskoeffizient eine hoch sensitive Größe für den Anwendungsfall darstellt.

In Tabelle 12 sind die berechneten Mittelwerte der jeweiligen Messreihe zur Konzentration und Temperatur der Diffusionskoeffizienten dargestellt. Eine Einordnung der berechneten Diffusionskoeffizienten in die gezeigte Literatur aus Tabelle 2 ist aufgrund der fehlenden Temperaturabhängigkeit der Literaturdaten nicht durchführbar. Jedoch liegen die Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung, die bereits in der Literatur beschrieben wurde ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

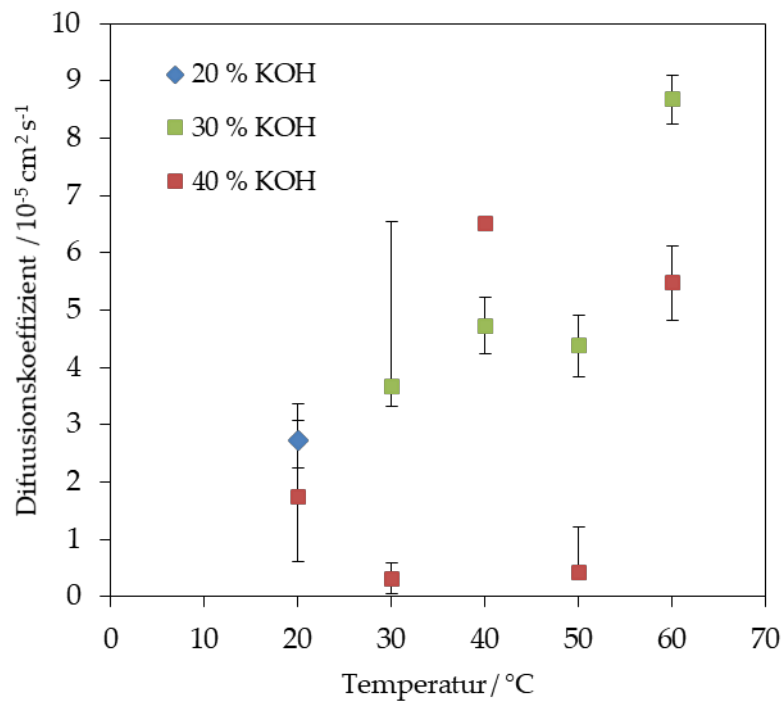


Abbildung 48: Berechnete Diffusionskoeffizienten der OH<sup>-</sup>-Ionen der KOH in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlich konzentrierten Elektrolyten.

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen der KOH bei unterschiedlichen Temperaturen.

Lösung	D / 10 <sup>-5</sup> cm s <sup>-1</sup>				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
20 Gew.% KOH	2,72				
30 Gew.% KOH		3,66	4,72	4,37	8,67
40 Gew.% KOH	4,97	5,16	6,54	7,07	8,82

## 10.2. Arrhenius-Plots

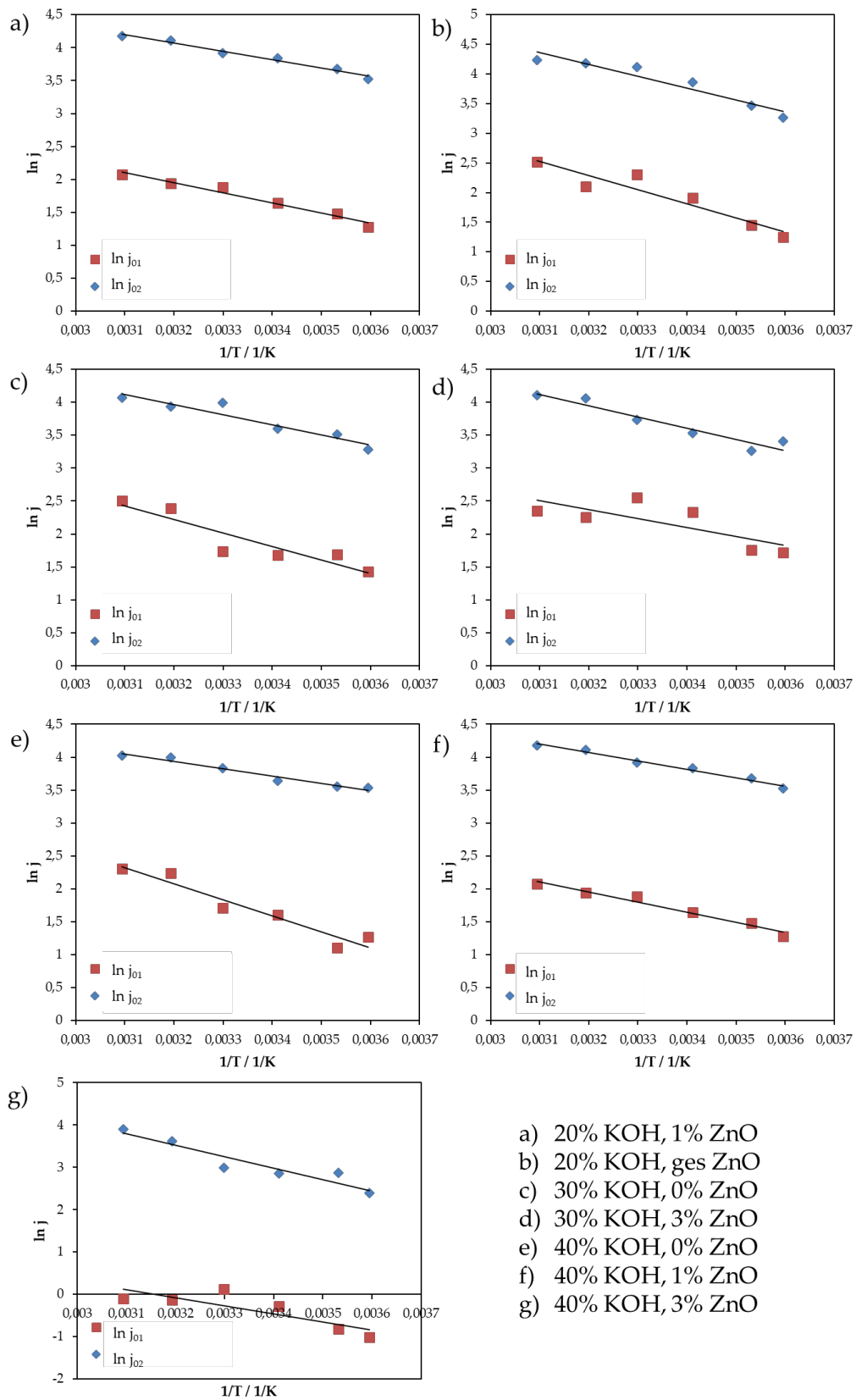


Abbildung 49: Arrhenius-Plots der untersuchten Systeme.

## 10.3. Nyquist-Diagramme

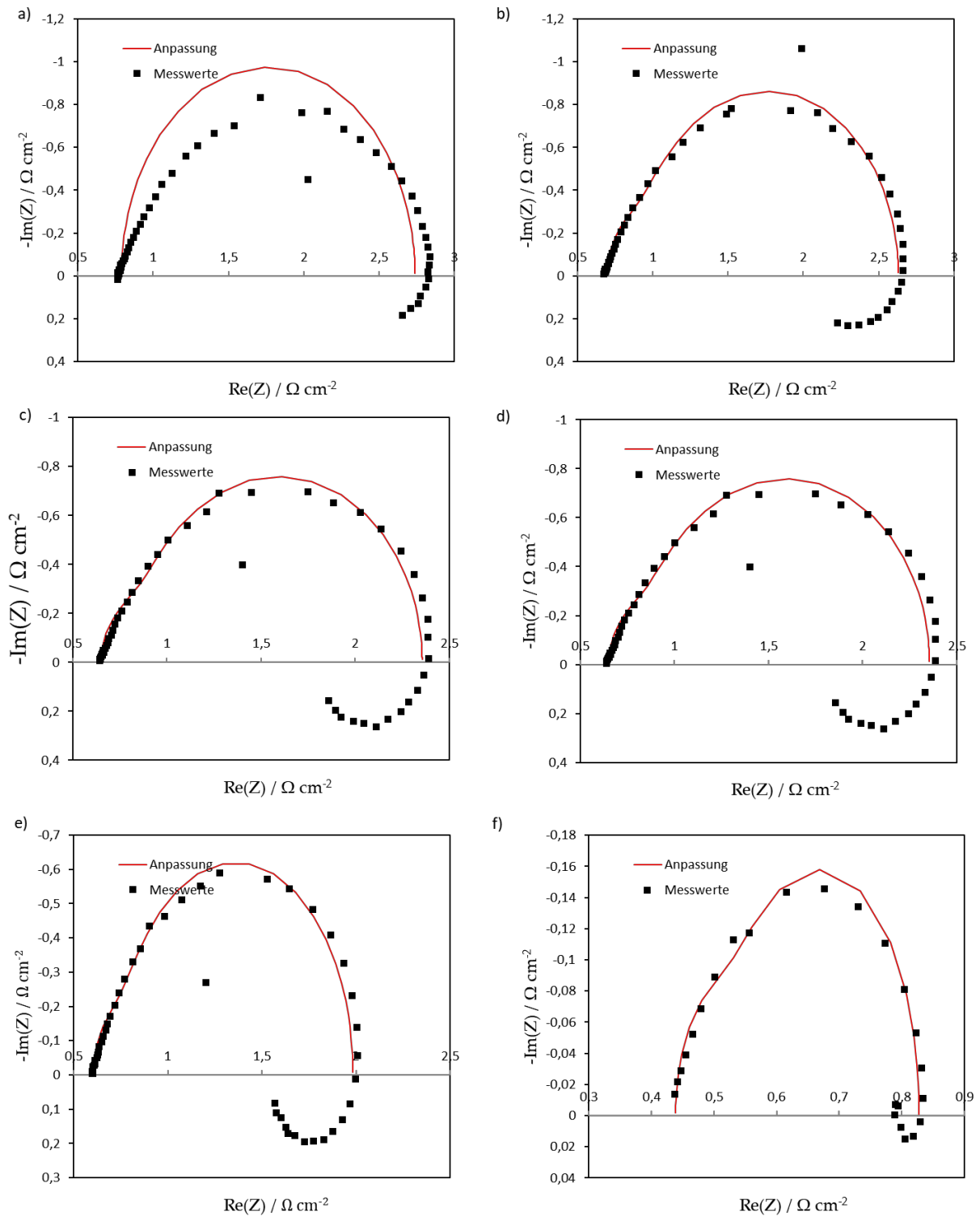


Abbildung 50: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 20 Gew. %igen KOH bei gesättigter ZnO-Konzentration mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.



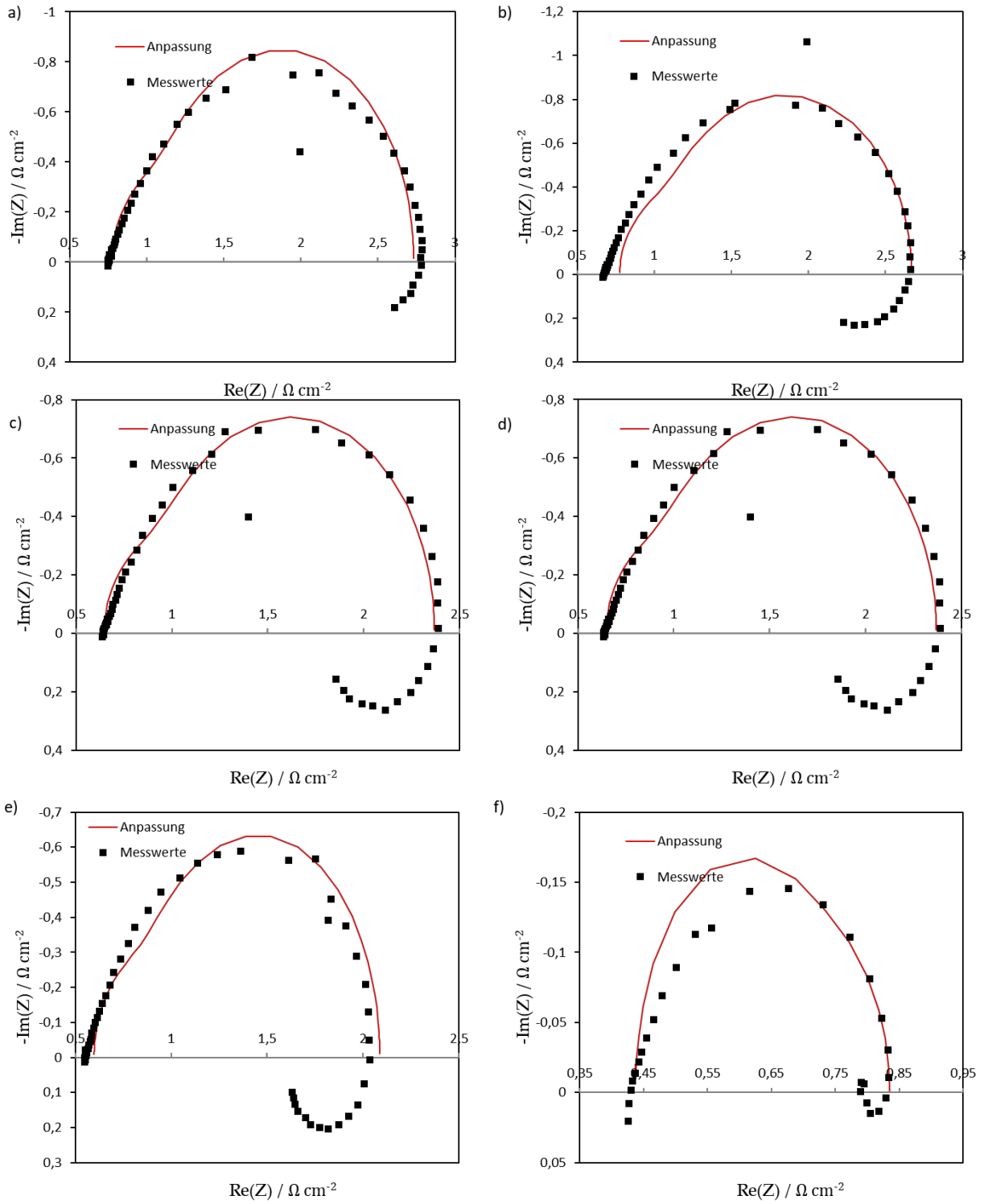


Abbildung 51: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 20 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

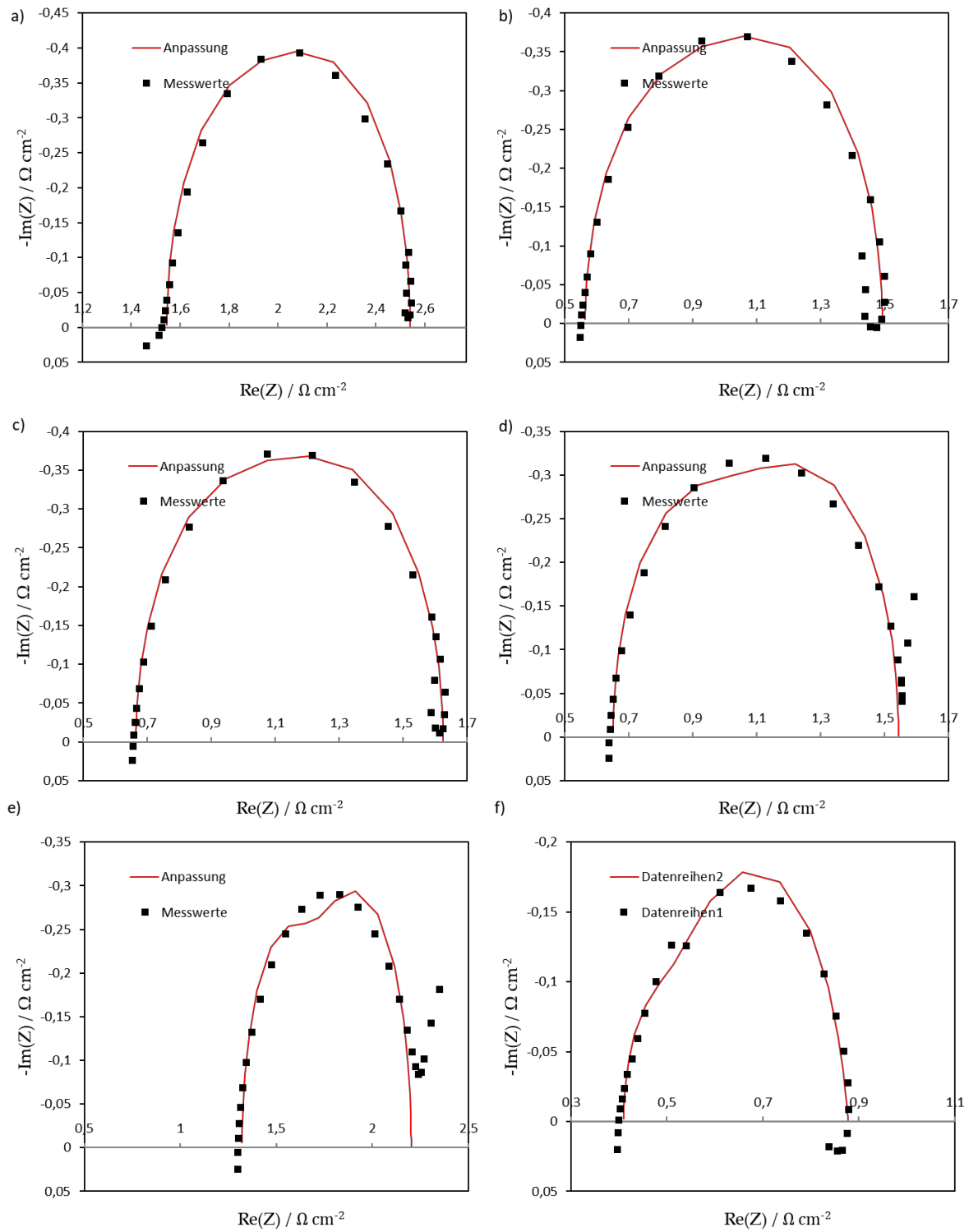


Abbildung 52: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH ohne ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

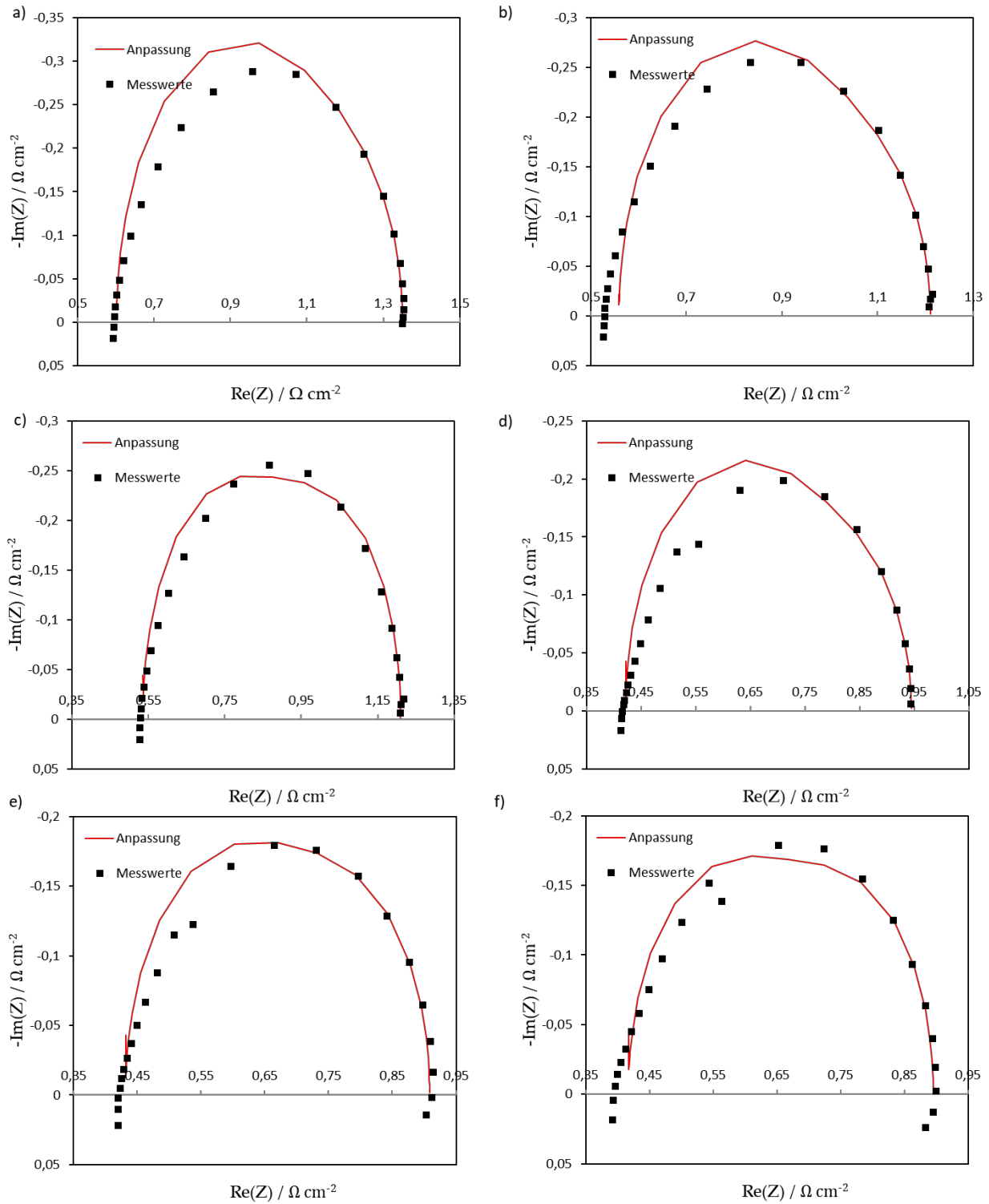


Abbildung 53: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH ohne ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

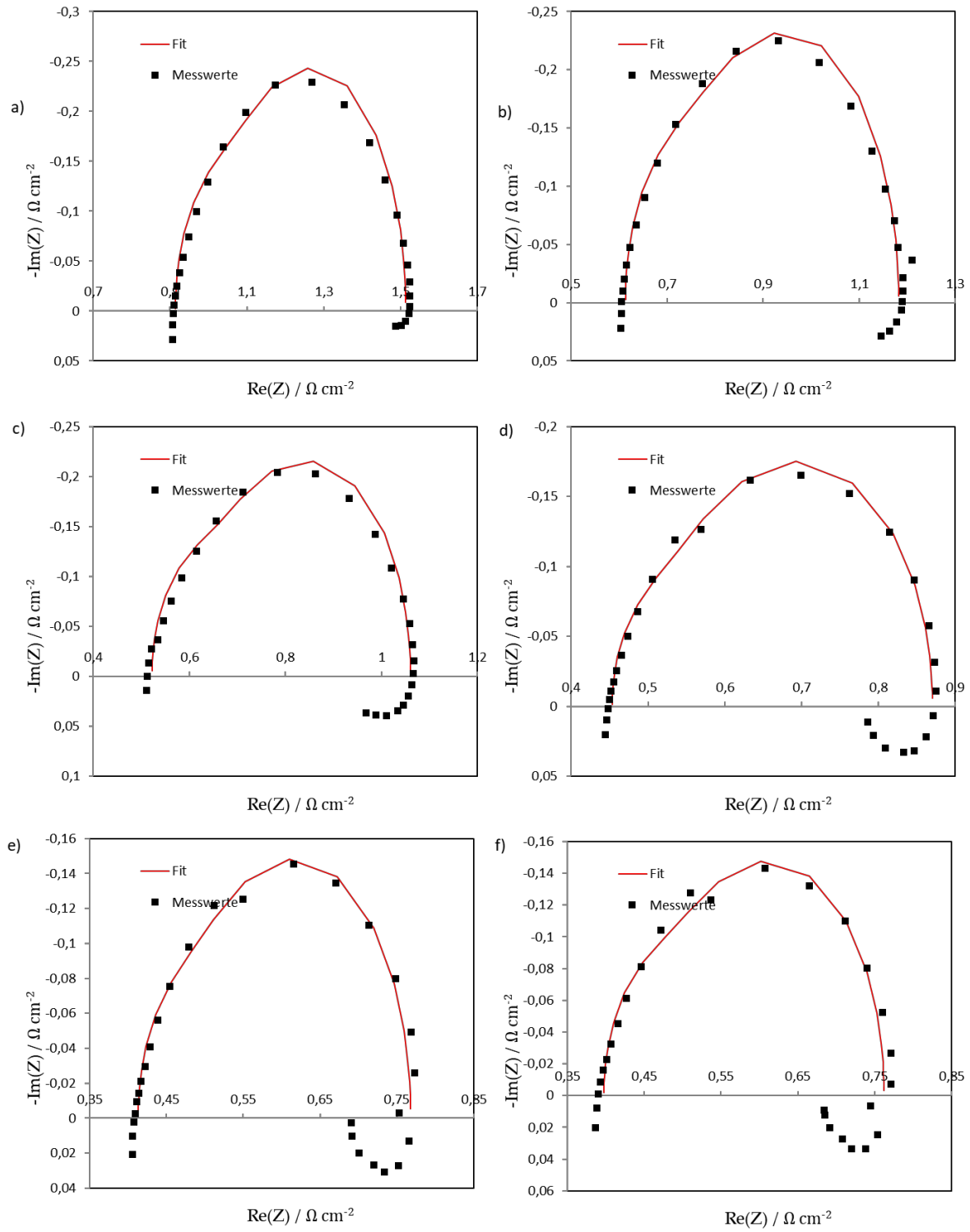


Abbildung 55: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 30 Gew. %igen KOH mit 3 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

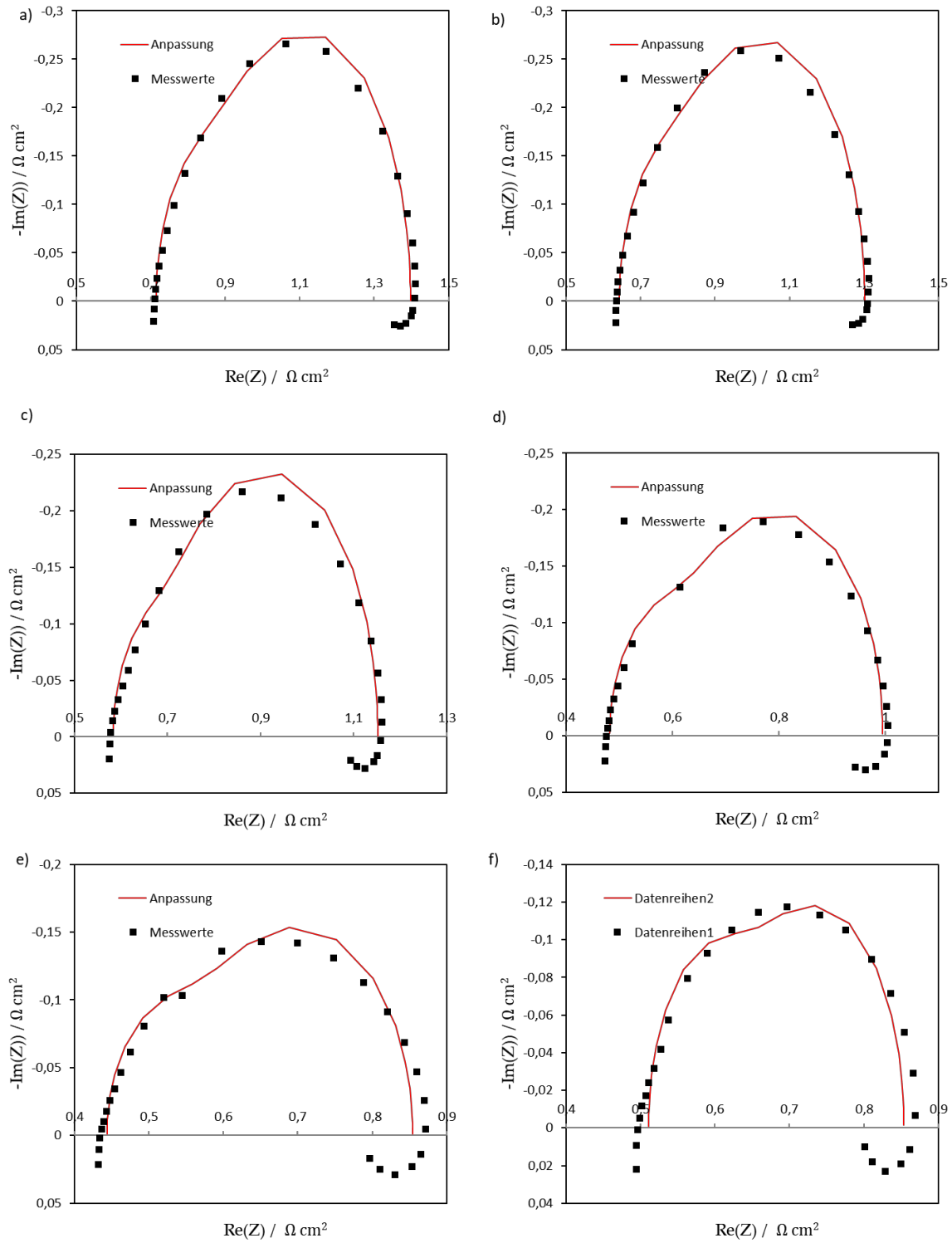


Abbildung 56: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

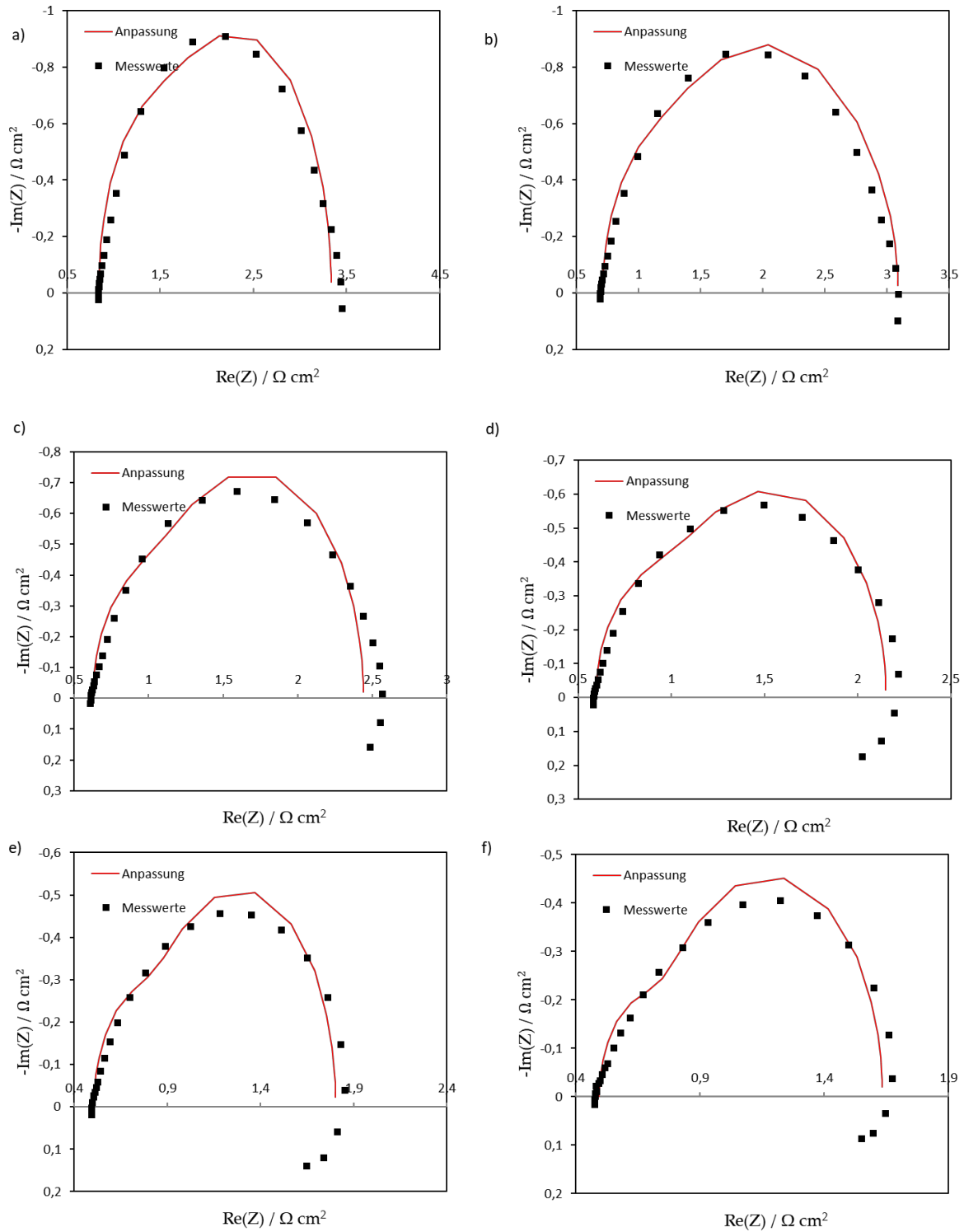


Abbildung 57: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

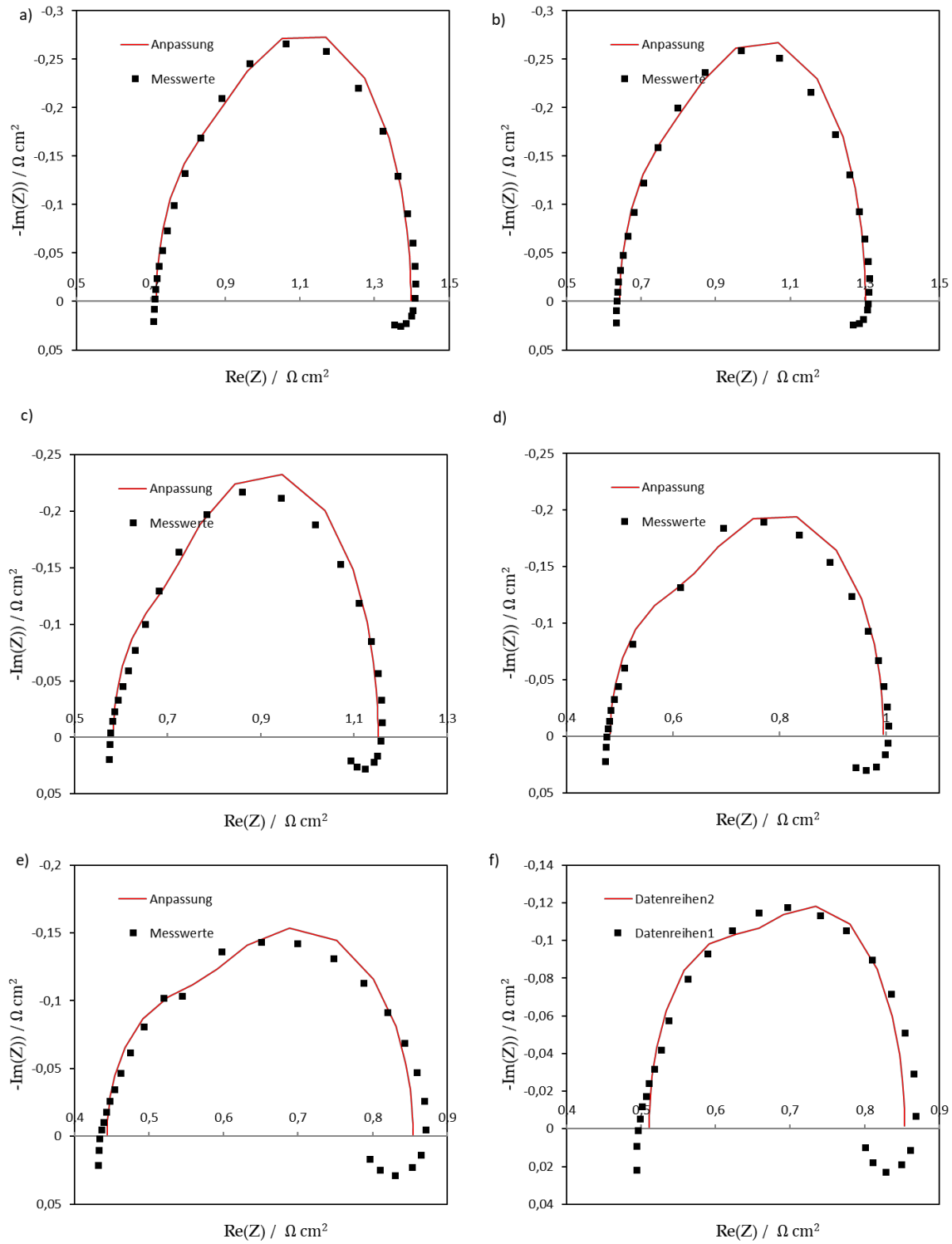
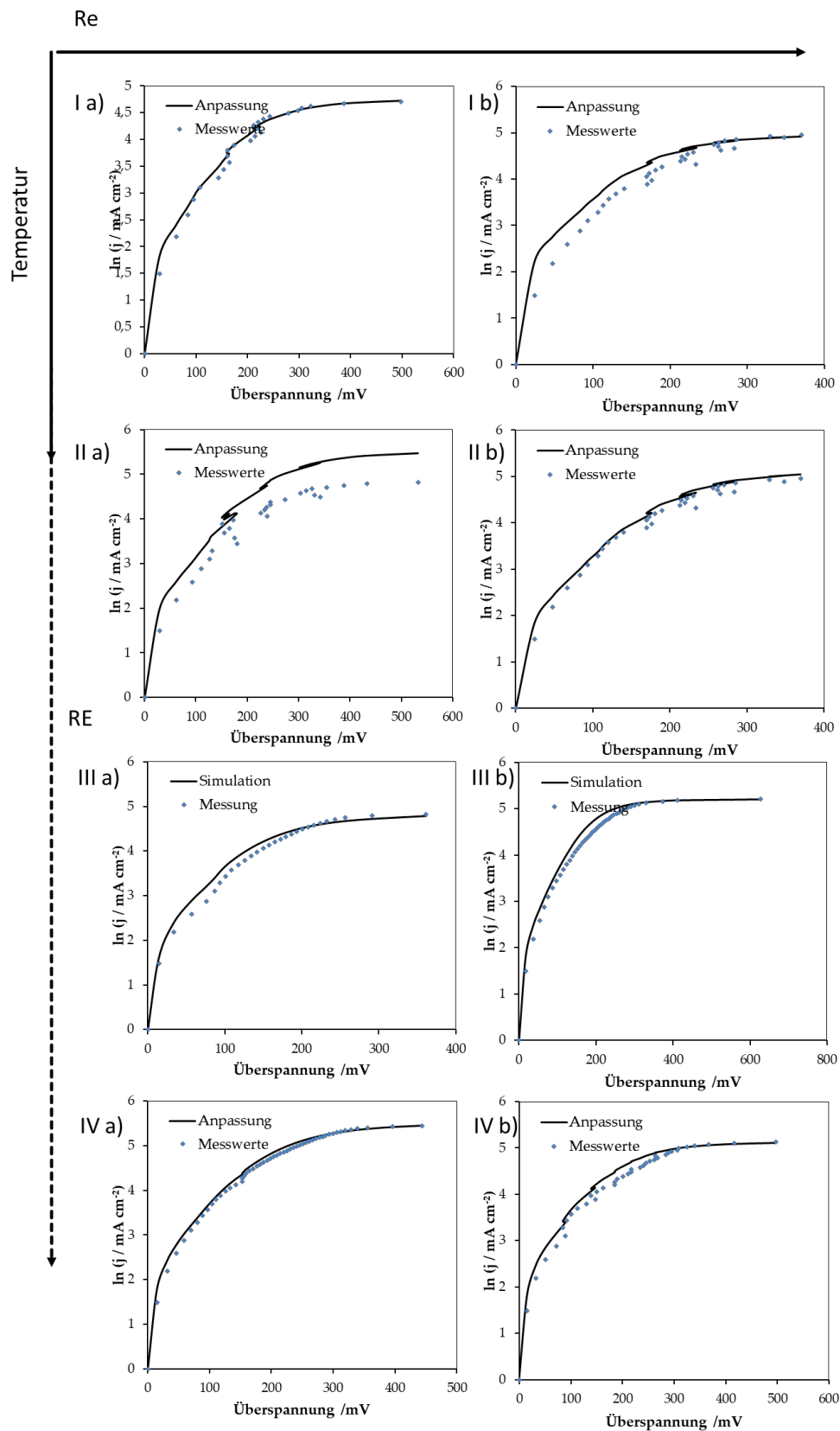


Abbildung 58: Nyquist-Diagramme der weiteren Messungen der EIS zur Ermittlung der Kinetik der 40 Gew. %igen KOH mit 1 Gew.% ZnO mit steigender Temperatur: a) 5 °C, b) 10 °C, c) 20 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 50 °C.

# 10.4. Modellanpassung an die Durchflussmessungen





Re

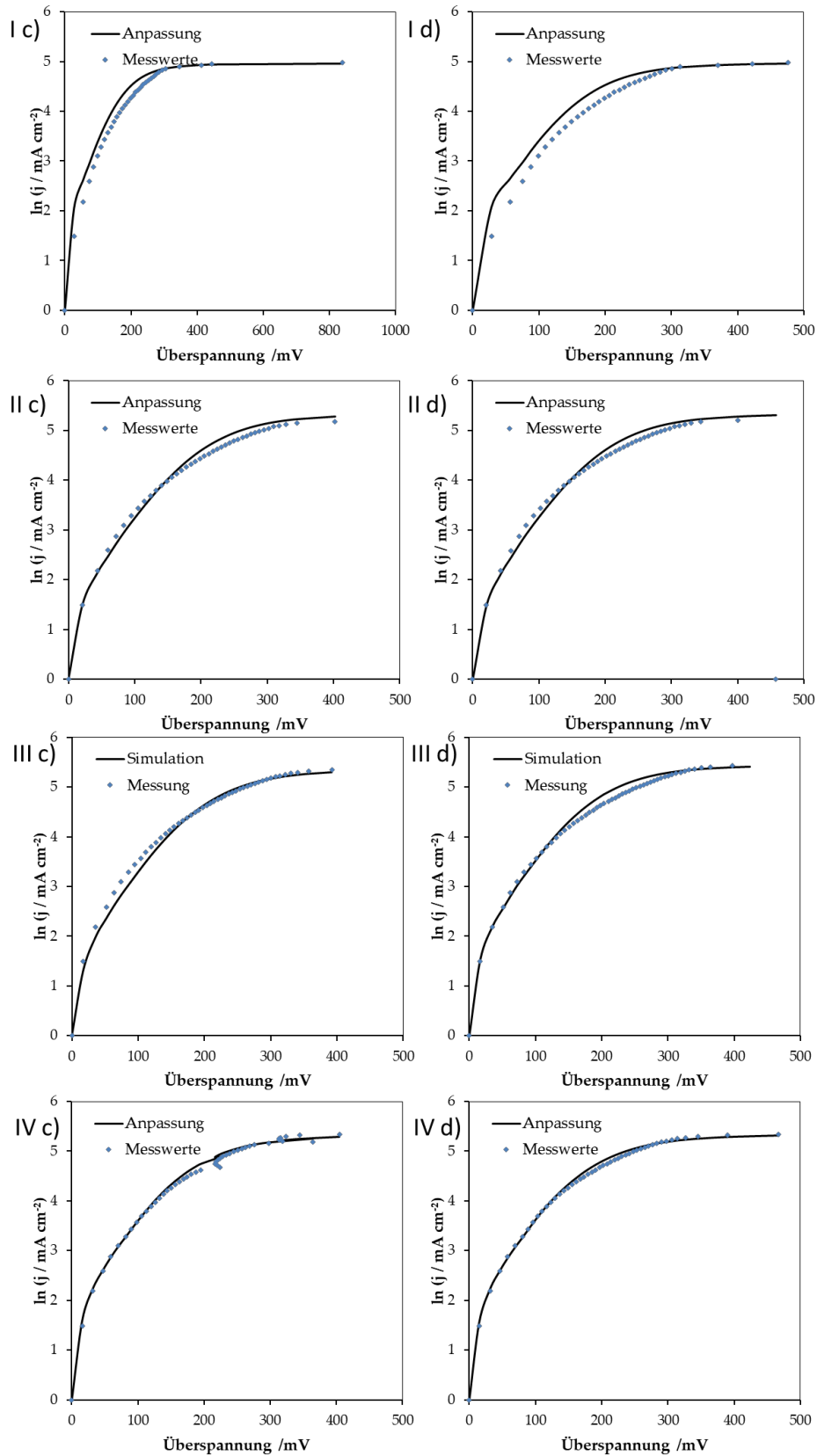
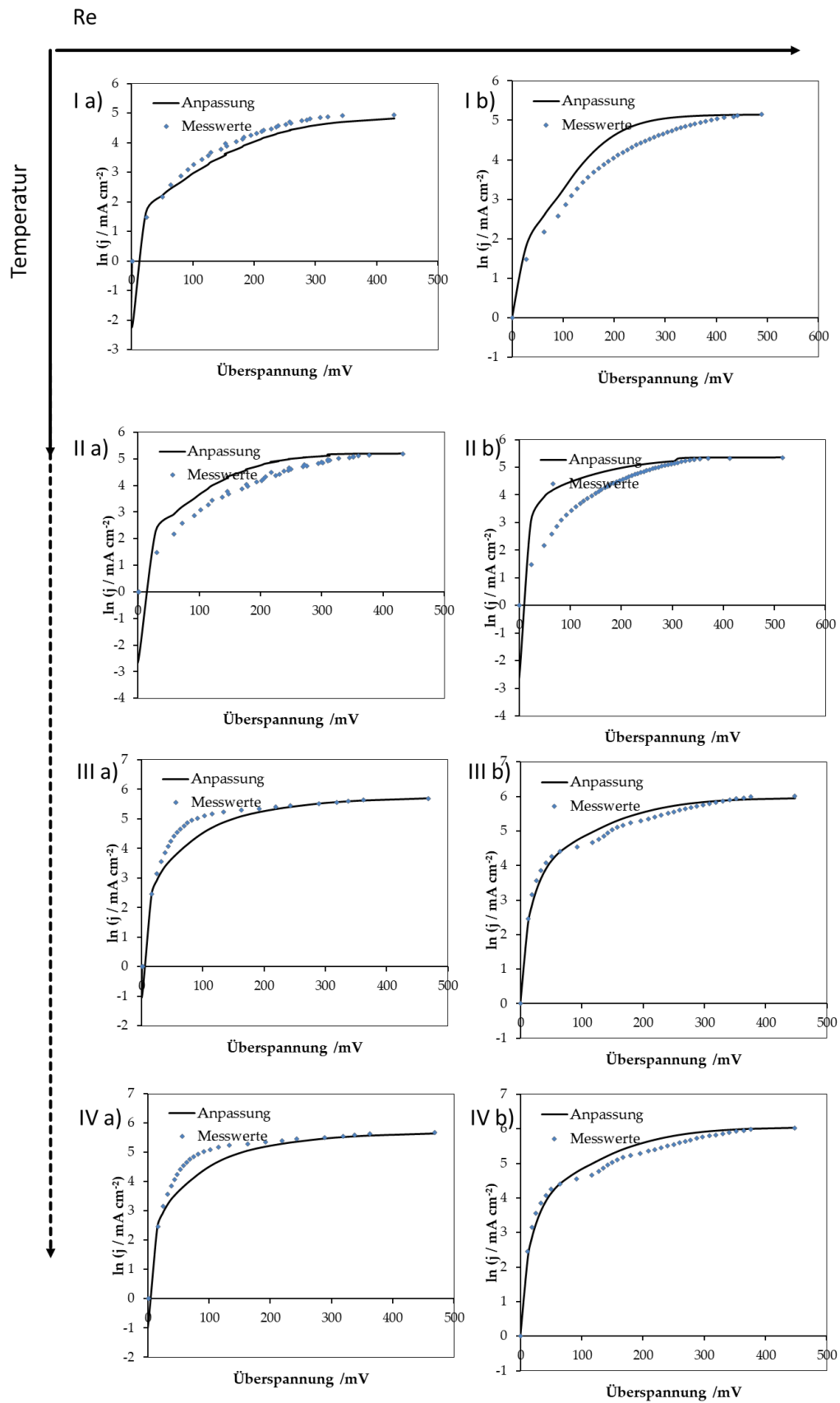


Abbildung 59: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 20 Gew.-%igen KOH bei zunehmender Reynolds-Zahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.



Re

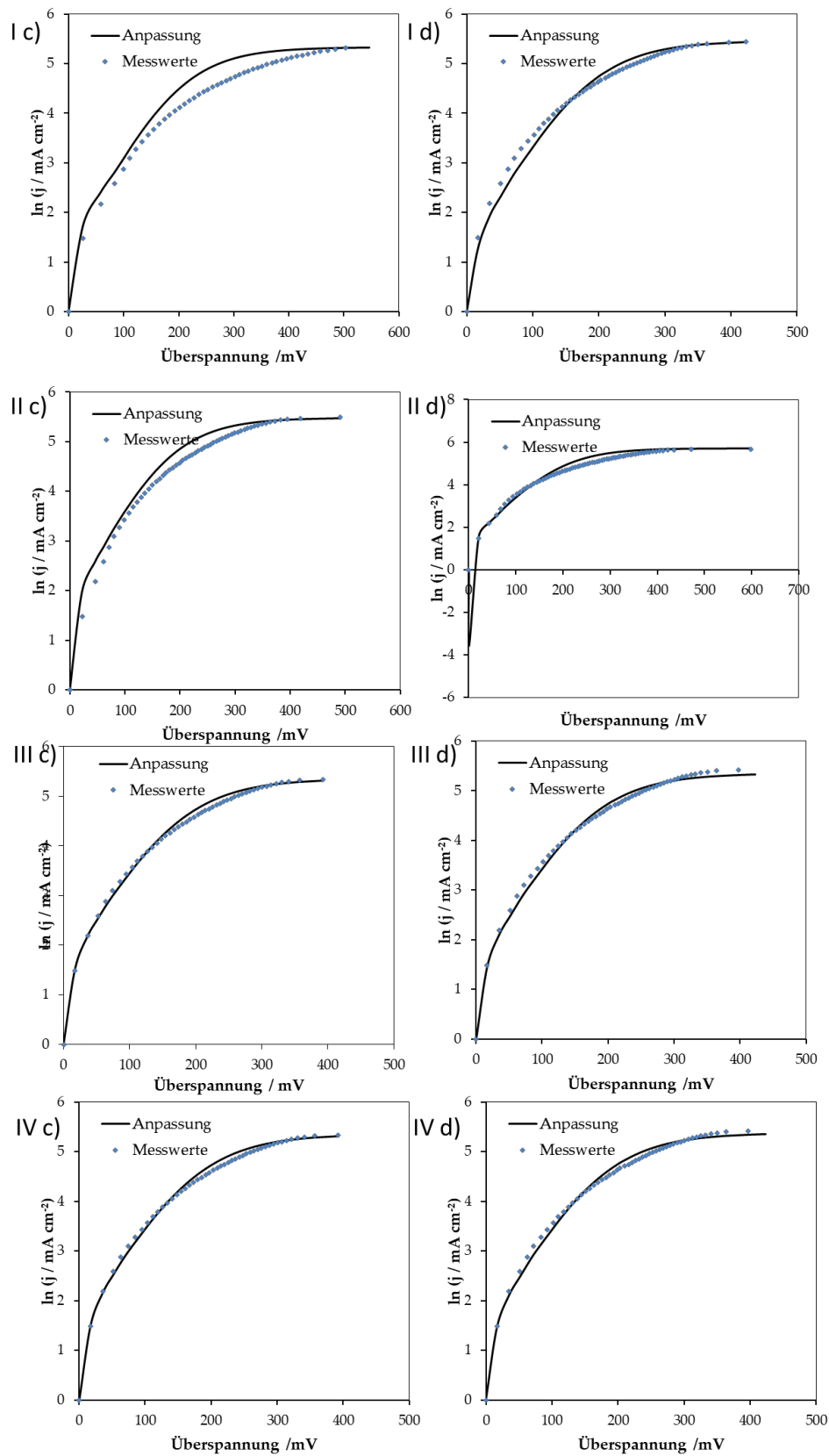
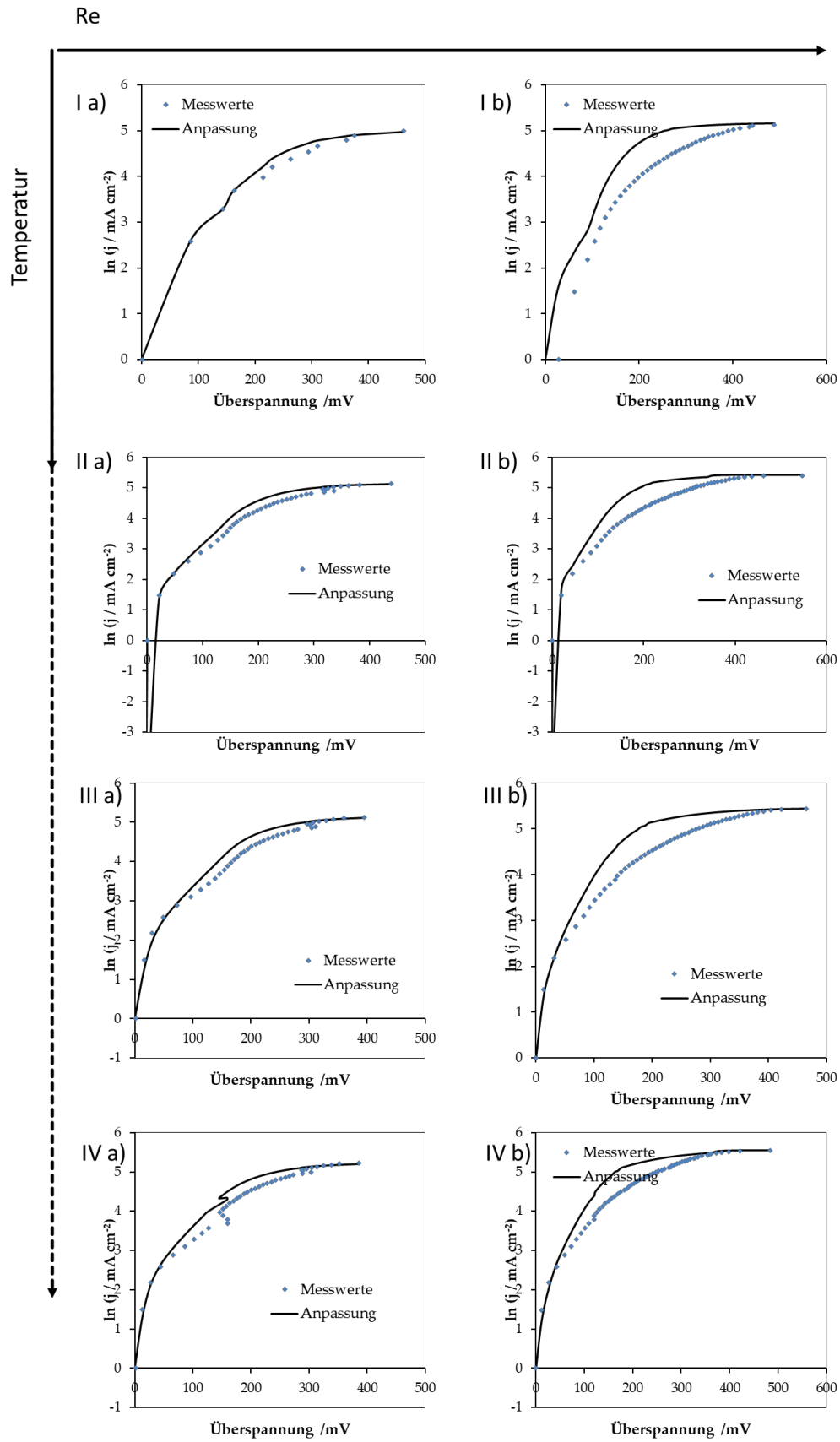


Abbildung 60: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 30 Gew.%igen KOH bei zunehmender Reynolds-Zahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.



Re

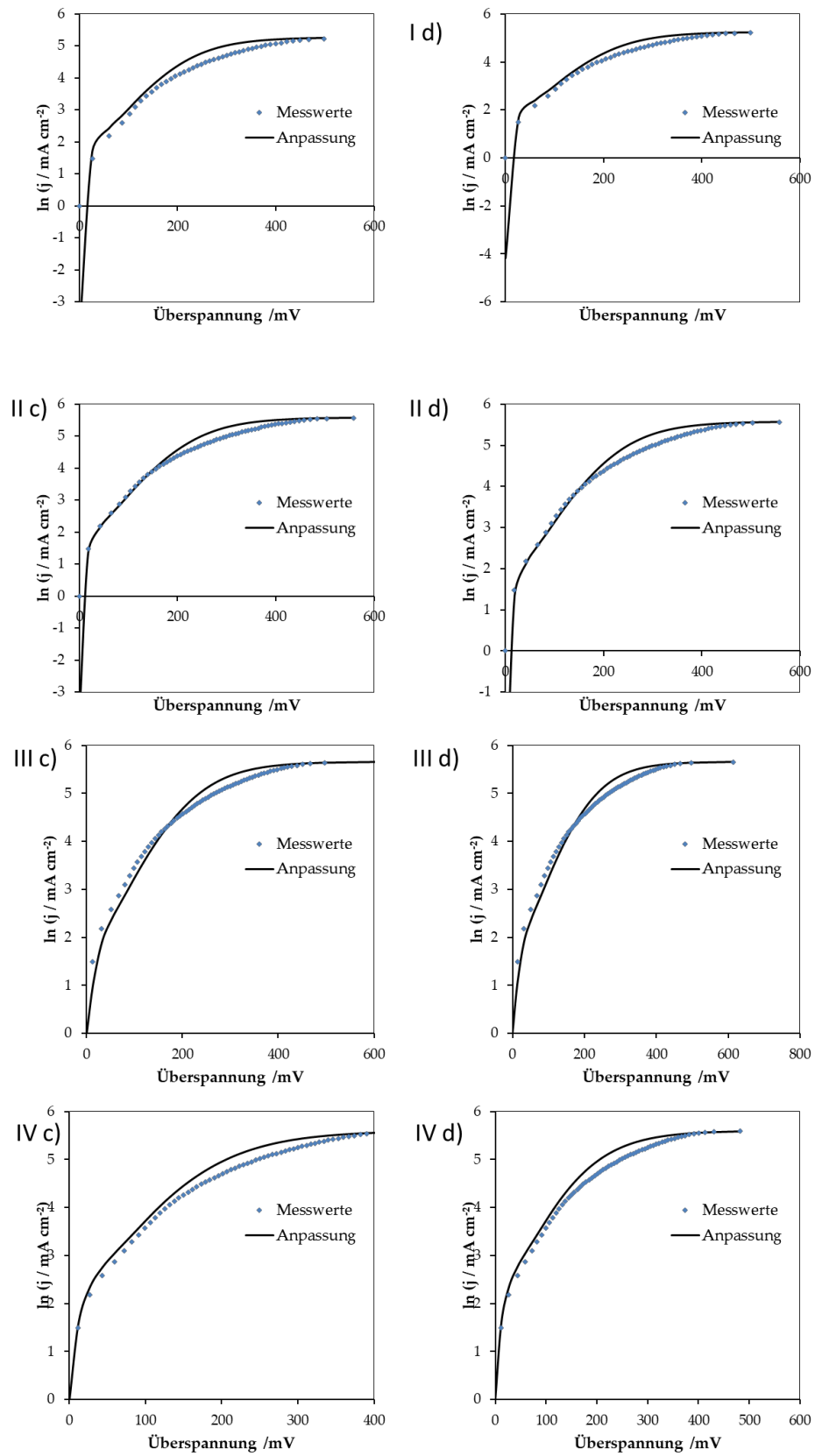


Abbildung 61: Messwerte und Anpassung der Durchflussmessungen der 40 Gew. %igen KOH bei zunehmender Reynoldszahl nach Tabelle 9: I) 10 °C; II) 20 °C; III) 30 °C; IV) 40 °C.

### 10.5. GRG Non-linear solver

Diese Lösungsmethode wird dann verwendet, wenn ein nicht-lineares Grenzwertproblem vorliegt. Dabei müssen dem Solver Startwerte vorgegeben werden. In der vorliegenden Arbeit sind diese Startwerte gleich den Zielparametern. Diese müssen in ihrer Größenordnung angegeben werden, damit die Berechnung präziser wird. Die Berechnung erfolgt über die kleinsten Fehlerquadrate der Messwerte. Dazu wird die Summe der Fehlerquadrate als die Summe der quadrierten Differenzen zwischen den Werten der hergeleiteten Gleichung  $g(x)$  sowie den zugehörigen Messwerten definiert.

$$\sum_{i=1}^n (f_i(x) - g_i(x))^2 = \|f - g\|^2 \quad 10.3$$

Die Gesamtabweichung  $G$  zwischen den Messpunkten und den berechneten Werten ergibt sich somit zu

$$G = \sum_{i=1}^n \sqrt{\|f - g\|^2} \quad 10.4$$

Der Solver wählt die Lösungsparameter so, dass die Abweichung möglichst gering ist. Dabei können Nebenbedingungen mit angegeben werden, welche die Grenzen des Systems festlegen. Als Beispiel sei genannt, dass in den verwendeten Formeln die Werte der Lösung nicht kleiner als null werden dürfen.

Im Allgemeinen wird also eine Funktion gesucht, für welche gilt

$$\begin{cases} \min f(x) \\ f'(x) = 0 \end{cases} \quad 10.5$$

$f(x)$  ist hierbei nicht die Funktion der hergeleiteten Gleichung, sondern die Abweichung der Messwertfunktion  $g(x)$  von den berechneten Werten.